

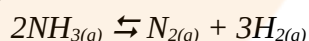
ud. 5 Equilibrio Químico - Solubilidad

1. INTRODUCCIÓN

[Hasta ahora, todas las reacciones que se han visto transcurren en un único sentido ($\rightarrow$): los reactivos se transforman en productos. Pero hay muchas reacciones que pueden transcurrir de forma bidireccional ($\rightleftharpoons$): los reactivos se transforman en productos y los productos pueden reaccionar entre sí para regenerar los reactivos.

En este segundo tipo de reacciones, después de cierto tiempo se alcanza el equilibrio: la velocidad con la que los reactivos reaccionan entre sí es la misma que con la que lo hacen los productos. Teniendo en cuenta este hecho, se puede llegar a deducir la ecuación de la constante de equilibrio.

Por ejemplo, por la reacción:



si consideramos todas las reacciones que se verán como elementales, la velocidad de reacción en función de los reactivos será:

$$v = k_1 [\text{NH}_{3(g)}]^2$$

y la velocidad de reacción en función de los productos:

$$v = k_{-1} [\text{N}_{2(g)}] [\text{H}_{2(g)}]^3$$

Como se ha comentado, al alcanzar el equilibrio, la velocidad de los dos procesos es la misma, por lo tanto:

$$k_1 [\text{NH}_{3(g)}]^2 = k_{-1} [\text{N}_{2(g)}] [\text{H}_{2(g)}]^3$$

$$k_1/k_{-1} = [\text{N}_{2(g)}] [\text{H}_{2(g)}]^3 / [\text{NH}_{3(g)}]^2 \rightarrow k_c = \frac{[\text{N}_{2(g)}] [\text{H}_{2(g)}]^3}{[\text{NH}_{3(g)}]^2}$$

Como en la ecuación se trabaja con concentraciones, la división de las constantes se engloba en otra constante que se denomina k_c : c de concentración.]

2. CONSTANTES DE EQUILIBRIO

A partir de la ecuación genérica: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ se deduce la expresión general de la constante de equilibrio:

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

Esta expresión se define como la

Ley de acción de masas o ley de Guldberg y Waage: En un proceso elemental y en el equilibrio, el producto de las concentraciones de los productos elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, dividido entre el producto de las concentraciones de los reactivos elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, es constante para cada temperatura. Esta constante se denomina **constante de equilibrio**.

Como muchas de estas reacciones ocurren en estado gaseoso, se puede expresar la condición de equilibrio en función de otra constante que depende de las presiones parciales de cada gas en el equilibrio, la K_p .

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

Por la ley de los gases ideales, se puede relacionar presión y concentración, por lo que la K_c y la K_p están vinculadas de la siguiente forma:

$$pV = nRT \rightarrow p = \frac{n}{V} RT \rightarrow p = CRT$$

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = \frac{([C]RT)^c ([D]RT)^d}{([A]RT)^a ([B]RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d (RT)^c (RT)^d}{[A]^a [B]^b (RT)^a (RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d (RT)^{c+d}}{[A]^a [B]^b (RT)^{a+b}} \rightarrow$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

Además, según la ley de Dalton, la presión parcial de un gas se puede relacionar con su fracción molar y la presión total: $p_i = \chi_i \cdot p_T$, por lo que la ecuación anterior de la K_p , se puede expresar como:

$$K_p = \frac{(\chi_C \cdot p_T)^c (\chi_D \cdot p_T)^d}{(\chi_A \cdot p_T)^a (\chi_B \cdot p_T)^b} = \frac{\chi_C^c \chi_D^d}{\chi_A^a \chi_B^b} \cdot \frac{p_T^{c+d}}{p_T^{a+b}} \rightarrow K_p = K_\chi \cdot p_T^{\Delta n}$$

En el cálculo de k_c sólo intervienen los compuestos en estado líquido, en disolución o gaseosos. En el de k_p sólo los gaseosos.

Aunque las constantes tienen unidades, normalmente se expresa sin ellas. Si en una reacción variamos los coeficientes estequiométricos o el sentido, la constante se modifica acorde a los cambios realizados.

Las constantes de equilibrio dependen de la temperatura, porque como se ha visto, se deducen a partir de la constante de velocidad cinética que es dependiente de la temperatura.



3. PREDICCIÓN DEL SENTIDO DE UNA REACCIÓN. COCIENTE DE REACCIÓN.

Para averiguar cómo evolucionará una reacción que no ha llegado al equilibrio, se emplea el **cociente de reacción** en vez de la ley de acción de masas. La expresión es la misma que la k_c , pero en este caso, las concentraciones no están en el equilibrio.

Para diferenciarlas se emplea Q en vez de la constante. Así, para la reacción genérica anterior:

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

Comparando Q con k_c podemos predecir cómo evolucionará la reacción hasta llegar al equilibrio:

- $Q < k_c$ la reacción evoluciona hacia la derecha, hasta llegar al equilibrio: para que Q vaya adquiriendo valores más grandes el numerador debe aumentar.
- $Q = k_c$ el sistema está en equilibrio.
- $Q > k_c$ la reacción evoluciona hacia la izquierda, hasta llegar al equilibrio: para que Q vaya tomando valores más pequeños el denominador debe ser cada vez más grande.

4. CARACTERÍSTICAS DEL EQUILIBRIO

- El estado de equilibrio se caracteriza porque sus propiedades macroscópicas (concentración de reactivos y productos, presión de vapor, etc.) no varían con el tiempo.
- El estado de equilibrio no intercambia materia con el entorno.
- El equilibrio es un estado dinámico en el que se producen continuas transformaciones, en ambos sentidos, a la misma velocidad, y por eso no varían sus propiedades macroscópicas.
- La temperatura es la variable fundamental que controla el equilibrio.
- La k_c corresponde al equilibrio expresado de una forma determinada, de manera que si se varía el sentido del mismo, o su ajuste estequiométrico, cambia también el valor de la nueva constante, aunque su valor esté relacionado con la anterior.

5. GRADO DE DISOCIACIÓN

Para calcular el rendimiento de una reacción química, se puede emplear la K_c , ya que un elevado valor de la misma significa que el equilibrio está desplazado hacia los productos y, cuando su valor es bajo, hacia los reactivos.

Pero podemos definir una nueva magnitud que va a estar relacionada con la evolución de la reacción:

el grado de disociación, que en tanto por uno es el cociente entre el número de moles disociados dividido entre el número total de moles iniciales.

$$\alpha = \frac{x}{n_0} = \frac{\text{moles disociados}}{\text{moles iniciales}}$$

Si multiplicamos la expresión anterior por 100, se obtiene el grado de disociación en %, que es representativo de la evolución de la reacción: si es grande, el equilibrio se ha alcanzado cuando se ha formado mucho producto, si es pequeño, cuando se ha formado poco.

6. FACTORES QUE MODIFICAN EL EQUILIBRIO. PRINCIPIO DE LE CHATELIER

El **principio de Le Chatelier** establece que si se somete un sistema en equilibrio a una perturbación externa, el sistema evolucionará de tal manera que contrarrestará dicha perturbación alcanzando una nueva situación de equilibrio.

- Si aumenta la temperatura, el sistema se opone desplazándose en el sentido en que la reacción sea endotérmica para absorber el exceso de temperatura. Y viceversa.
- La variación de presión o volumen influye solamente cuando intervienen especies en estado gaseoso y hay variación en el número de moles. Si la presión aumenta el volumen disminuye, y el sistema se desplazará hacia donde exista menor número de moles gaseosos (según la estequiometría de la reacción) para así contrarrestar el efecto de disminución de volumen. Si la presión disminuye (el volumen aumenta) el sistema se desplaza al contrario. Si se trata de un sistema heterogéneo, sólo se tendrán en cuenta los compuestos gaseosos.
- Un aumento de la concentración de un compuesto hará que el sistema se desplace en el sentido en el que ese compuesto se consuma, para que la relación entre reactivos y productos vuelva a ser la misma. Análogamente con la reducción.

- Se entiende perturbación externa una variación de la concentración de alguno de los reactivos, de la temperatura, de la presión del sistema o del volumen del mismo.-

7. EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS SÓLIDO-LÍQUIDO. SOLUBILIDAD.

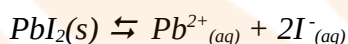
Un caso particular de equilibrio heterogéneo de especial interés, es aquel en el que iones en disolución acuosa forman sales insolubles. Este tipo particular de reacciones se denominan **reacciones de precipitación**.

Se define **solubilidad (s)** como la concentración (en mol/l) del soluto cuando la disolución está saturada, a una temperatura determinada.

Por lo que este valor es la concentración máxima que se puede disolver a esa temperatura.

Se va a ver afectada por la temperatura: un aumento de la misma hace que las vibraciones de los iones que forman el cristal aumenten, por lo que las fuerzas que los mantienen unidos se debilitan, resultando más sencillo que la sal se disuelva.

En este tipo de reacciones, si aplicamos la ley de acción de masas, la concentración de la sal precipitada que aparece en el denominador va a permanecer prácticamente constante, y por lo tanto se va a englobar dentro de la constante de equilibrio, estableciéndose una nueva constante: el producto de solubilidad (PS k_s o k_{ps})



$$k_c = \frac{[Pb^{2+}_{(ac)}][I^{-}_{(ac)}]^2}{[PbI_{2(s)}]}$$

$$k_c \cdot [PbI_{2(s)}] = [Pb^{2+}_{(ac)}][I^{-}_{(ac)}]^2 \rightarrow k_s = [Pb^{2+}_{(ac)}][I^{-}_{(ac)}]^2$$

El cálculo de las concentraciones en el equilibrio se hace igual que para la k_c , pero en vez de emplear x se utiliza s .

8. EFECTO DE ION COMÚN.

De la definición de producto de solubilidad se deduce que, a temperatura constante, al aumentar la concentración de uno de los iones que forman el precipitado, la concentración del otro debe disminuir con el objetivo de que el producto de solubilidad permanezca constante a una determinada temperatura.

RELACIÓN DE PROBLEMAS

1. Calcula la k_c para la reacción $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(g)}$ si en el equilibrio las concentraciones de cada especie son, respectivamente: 0,12 M y 0,09 M.
2. A 450K la reacción $2\text{SO}_{3(g)} \rightleftharpoons \text{O}_{2(g)} + 2\text{SO}_{2(g)}$ alcanza el equilibrio cuando hay 0,8 moles de SO_3 ; 0,5 moles de O_2 y 0,4 moles de SO_2 en un reactor de 5 litros. Hallar
 - a) k_c a 450K.
 - b) A la misma temperatura y en un reactor igual, hay 0,2 moles de O_2 y 0,2 moles de SO_2 , en equilibrio con SO_3 ¿Cuántas moles de SO_3 habrá en la mezcla?
3. Un matraz contiene una mezcla de NH_3 , N_2 y H_2 en equilibrio a la presión total de 3,2 atm, la presión parcial del H_2 es 0,8 atm y la del N_2 0,4 atm. Calcula k_p para la reacción en fase gaseosa $2\text{NH}_{3(g)} \leftrightarrow \text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)}$ a la temperatura de la mezcla.
4. En un matraz en el equilibrio hay : 0,5 moles de amoníaco, 4,2 moles de hidrógeno y 8,5 moles de nitrógeno. En esas condiciones la presión total es de 2 atm cuando la temperatura es de 125 °C. Se pide:
 - a) la presión parcial de cada gas;
 - b) k_c y k_p para la reacción $\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(g)}$ a 25 °C.Dato: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.
5. A 455 K la k_c para la reacción de descomposición de pentafluoruro de antimonio toma un valor de $9,32\cdot 10^{-2}$, siendo la reacción: $\text{SbCl}_{5(g)} \leftrightarrow \text{SbCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$. En un recipiente de 0,80 litros se introducen 0,4 moles de SbCl_5 y se eleva la temperatura a 455 K hasta que se establece el equilibrio anterior. Calcula:
 - a) la concentración de las especies presentes en el equilibrio
 - b) la presión de la mezcla gaseosa.Dato: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.
6. Para la reacción de descomposición del amoníaco $2\text{NH}_{3(g)} \leftrightarrow \text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)}$ a una determinada temperatura, la k_c toma un valor de 0,25. Calcula el valor de dicha constante para la reacción: $\frac{1}{2}\text{N}_{2(g)} + \frac{3}{2}\text{H}_{2(g)} \leftrightarrow \text{NH}_{3(g)}$
7. En la siguiente reacción: $\text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \leftrightarrow \text{PCl}_{5(g)}$, la constante de este equilibrio a 450 K es 0,85. Sabemos que en un recipiente de 2 l hay 1,4 moles de tricloruro, 2,2 moles de cloro y 1 mol de pentacloruro. ¿Estará el sistema en equilibrio en esas condiciones?
8. Sabiendo que el volumen del reactor donde ocurre la formación del HI es de 5 litros y que inicialmente hay 1 mol de I_2 y 4 moles de H_2 , y que cuando se ha alcanzado el equilibrio se han formado 3 moles de yoduro de hidrógeno, calcula los valores de k_c y k_p a 250 °C
Datos: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, reacción de formación: $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \leftrightarrow 2\text{HI}_{(g)}$.
9. En un recipiente de 5 L se introducen a 500°C 3 moles de HI, 2 mol de H_2 y 1 mol de I_2 . Calcula la concentración de las distintas especies en equilibrio si sabemos que la constante del equilibrio $2\text{HI} \leftrightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2$ a dicha temperatura es $k_c = 0,025$.

- 10.** En un recipiente cerrado de 400 ml, en el que se ha hecho el vacío, se introducen 2,032 g de yodo y 1,280 g de bromo. Se eleva la temperatura a 150 °C y se alcanza el equilibrio siguiente: $\text{Br}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \leftrightarrow 2 \text{BrI}_{(g)}$. Sabiendo que k_c a esa temperatura vale 280; calcula:
- las concentraciones molares y la presión total en el equilibrio
 - la composición en volumen de la mezcla gaseosa en el equilibrio
 - k_p para este equilibrio a 150 °C.
- Dato: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 11.** En un recipiente de 10 litros de capacidad se introducen 2 moles del compuesto A y 1 mol del compuesto B. Se calienta a 300 °C y se establece el equilibrio: $\text{A}_{(g)} + 3\text{B}_{(g)} \leftrightarrow 2\text{C}_{(g)}$. Cuando se alcanza el equilibrio, el número de moles de B es igual al de C. Calcule:
- El número de moles de cada componente de la mezcla.
 - El valor de la constante k_c a esa temperatura.
- Dato: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 12.** El dióxido de carbono puede reaccionar con el sulfuro de hidrógeno a altas temperaturas según la reacción: $\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)} \leftrightarrow \text{COS}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$. En un experimento se colocaron 2,2 g de CO_2 en una vasija de 5 L a 500 °C y una cantidad suficiente de H_2S para que la presión total, una vez alcanzado el equilibrio, fuese de 10 atm. Sabiendo que en la mezcla final, una vez alcanzado el equilibrio, había 0,01 mol de agua:
- Determine el número de moles de cada especie presente en el equilibrio.
 - Calcule la constante de equilibrio k_p .
- 13.** En un recipiente de 1,5 litros se introducen 3 mol de pentacloruro de fósforo. Cuando se alcanza el equilibrio a 390 K, el pentacloruro de fósforo se ha disociado un 60 %, según el siguiente equilibrio: $\text{PCl}_{5(g)} \leftrightarrow \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$. Calcular:
- Las concentraciones de cada una de las especies en equilibrio.
 - k_c y k_p .
- Dato: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 14.** En un recipiente de 2,0 litros de capacidad se introduce amoníaco a una temperatura de 20°C y a la presión de 14,7 atm. A continuación se calienta el recipiente hasta 300°C y se aumenta la presión hasta 50 atm. Determina el grado de disociación del amoníaco a dicha presión y temperatura y las concentraciones de las tres sustancias en el equilibrio.
- Dato: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 15.** A 200°C y presión de 1 atmósfera, el PCl_5 se disocia en PCl_3 y Cl_2 un 49,5 %. Calcule:
- $$\text{PCl}_{5(g)} \leftrightarrow \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$$
- k_c y k_p
 - El grado de disociación a la misma temperatura pero a 10 atmósferas de presión.
- Masas atómicas; P = 30,97; Cl = 35,5; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 16.** A 400 °C el amoníaco se encuentra disociado un 40 % en nitrógeno e hidrógeno cuando la presión del sistema es de 710 mm Hg. Calcular para el equilibrio: $2 \text{NH}_{3(g)} \leftrightarrow \text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)}$
- Las presiones parciales de cada especie en el equilibrio, cuando la cantidad inicial de NH_3 es de 4 mol.
 - K_p .
- 17.** En un matraz se introducen inicialmente 9,2 g de tetraóxido de dinitrógeno a 25 °C, este compuesto se disocia en dióxido de nitrógeno según el equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \leftrightarrow 2 \text{NO}_{2(g)}$. Sabiendo que la constante de equilibrio, K_p , vale 0,142 a dicha temperatura y que la presión total en el equilibrio es de 1,2 atmósferas, calcular:
- El grado de disociación.
 - Las presiones parciales de cada uno de los gases en el equilibrio.
 - El valor de K_c .
- Datos: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; masas atómicas: N = 14; O = 16.
- 18.** El pentacloruro de fósforo se descompone a 400°C según la reacción: $\text{PCl}_{5(g)} \leftrightarrow \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$. Si una vez alcanzado el equilibrio, el grado de disociación es 0,75 y la presión total, de dos atmósferas, calcule:
- El número de moles de PCl_5 iniciales.
 - La constante K_p a esa temperatura.
- Dato: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 19.** A 500K la K_p toma un valor de 67 para la reacción: $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} \leftrightarrow \text{HCl}_{(g)} + \text{NH}_{3(g)}$. En un recipiente cerrado de medio litro ponemos 0,4 moles de $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$. Calcular los moles de cada sustancia cuando se alcance el equilibrio
- Datos: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- 20.** A 500°C el carbonato amónico se descompone térmicamente según la reacción de equilibrio: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_{3(s)} \leftrightarrow 2 \text{NH}_{3(g)} + \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$. Hallar K_p , a esa temperatura, si la presión total en el equilibrio es de 2,8 atm.
- 21.** En la reacción: $2 \text{H}_2\text{S}_{(g)} + 3 \text{O}_{2(g)} \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)} + 2 \text{SO}_{2(g)}$; $\Delta H = -1036 \text{ kJ}$, justifica cómo afectarán los siguientes cambios al desplazamiento del equilibrio:
- Aumentar el volumen del recipiente a temperatura constante.
 - Extraer SO_2 .
 - Aumentar la temperatura manteniendo el volumen constante.
- 22.** La síntesis de amoníaco tiene lugar según la reacción: $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \leftrightarrow 2 \text{NH}_{3(g)}$ $\Delta H = -92,4 \text{ kJ/mol}$. Justifica cuáles serán las condiciones más favorables de presión y temperatura para obtener el máximo rendimiento.
- En la industria (proceso Haber) se suele trabajar a unos 450 °C y hasta 1000 atmósferas, utilizando, además, catalizadores; ¿porqué se hace así?

23. El dióxido de nitrógeno, de color pardo rojizo, reacciona consigo mismo (se dimeriza) para dar el tetraóxido de dinitrógeno, gas incoloro. Una mezcla en equilibrio a 0°C es casi incolora y a 100 °C tiene un color pardo rojizo.
- Escriba el equilibrio químico correspondiente a la reacción de dimerización.
 - ¿Es exotérmica o endotérmica la reacción de dimerización?
 - ¿Qué ocurrirá si a 100 °C se aumenta la presión del sistema?
 - Escriba la expresión de la constante de equilibrio K_p en función del grado de disociación y de la presión total.
24. El producto de solubilidad del bromuro de plata a 25 °C es de $4,6 \cdot 10^{-13}$. Calcule los gramos de AgBr que habrá disueltos en 500 mL de disolución saturada de AgBr a esa temperatura. Masas atómicas: Na = 23; Ag = 108; Br = 80.
25. Calcule el producto de solubilidad del cloruro de plomo (II) sabiendo que su solubilidad en 100 mL de agua a 20 °C es 0,99 g.
Datos: masas atómicas: Pb = 207,19; Cl = 35,5.
26. Calcular la solubilidad del fluoruro de plomo (II) a 18 °C sabiendo que su K_s a esa temperatura es $3,2 \cdot 10^{-8}$.
¿Cuáles son las concentraciones de F^- y de Pb^{2+} en una disolución saturada de dicha sal a la misma temperatura?
27. ¿Precipitará carbonato de cinc al mezclar 50 ml de carbonato de sodio 0,01 M con 200 ml de nitrato de cinc 0,05 M?. K_s del carbonato de cinc = $2,2 \cdot 10^{-11}$
28. La solubilidad del carbonato de plata es 0,0032 g/100 ml. Halla su K_s .
¿Se formará precipitado cuando se mezclan 30 ml de disolución de carbonato de sodio 0,8 M con 450 ml de disolución de nitrato de plata 0,5 M?. (Ag=107,87 O=16 C=12)
29. Halla la solubilidad del PbF_2 en una disolución 0,2M de nitrato de plomo(II) $K_s(PbF_2)=4 \cdot 10^{-8}$
30. El K_s del sulfato de plomo (II) es $2 \cdot 10^{-8}$. Hallar la concentración de Pb^{+2} en una disolución en la que la concentración de sulfato de sodio es 0'142 g/l. (Na=23 S=32 O=16)
31. Hallar la concentración de F^- en una disolución saturada de CaF_2 ($K_s= 3,9 \cdot 10^{-11}$).
Hallar esa concentración si la disolución es además 0,2 M en cloruro cálcico.
La concentración de Ca^{+2} si la disolución es 0,2 M en NaF.

Problemas de selectividad

Equilibrio

- (2011 O) Para el siguiente equilibrio: $\text{PCl}_5(\text{g}) \leftrightarrow \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ $\Delta H > 0$
Indique, razonadamente, el sentido en el que se desplazaría el equilibrio si:
 - Se agregara cloro gaseoso a la mezcla en equilibrio.
 - Se aumentara la temperatura.
 - Se aumentara la presión del sistema.
 - Se disminuyera el volumen.
- (2011 O) A 1100°C se mezclan en un matraz SO_2 y O_2 con presiones parciales de 1 y 5 atm, respectivamente. Si cuando se alcanza el equilibrio la presión total es de 5,55 atm, calcular la K_p para la reacción:
$$\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$$
- (2011 E) Cuando se calientan un mol de hidrógeno y un mol de yodo en un recipiente de 20 L hasta 450°C , se forma ioduro de hidrógeno según la reacción: $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$
 $K_c = 50$
 - ¿Cuántos moles de yodo quedan sin reaccionar al establecerse el equilibrio?
 - ¿Cuál es la presión parcial de cada componente en el equilibrio? $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- (2012 O)
 - Indique, justificando la respuesta, qué condiciones tiene que cumplir un sistema en equilibrio para que sus valores de K_c y K_p sean iguales.
 - Indique en qué sentido (formación de productos o de reaccionantes) evolucionará una reacción química cuando su cociente de reacción vale 3 sabiendo que su constante de equilibrio, K_c , es igual a 4. Justifique la respuesta.
- (2013 O) A 375 K, para la reacción: $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ la constante de equilibrio K_p vale 2,4 cuando las presiones están expresadas en atm. En una vasija de 2 L de capacidad se introducen 6,75 g de $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ y se calientan hasta 375 K.
 - ¿Cuál será la presión inicial en la vasija antes de la disociación de $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$?
 - ¿Cuáles serán las presiones parciales de cada una de las especies cuando se alcanza el equilibrio? $\text{Masas atómicas (u): O}=16,0; \text{S}=32,0; \text{Cl}=35,5. \quad R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$
- (2013 O) En un recipiente de 10 L de volumen se introducen 2 mol de un compuesto A y 1 mol de un compuesto B. Se calienta el recipiente a 300° y se establece el equilibrio:
$$\text{A}(\text{g}) + 3\text{B}(\text{g}) \rightarrow 2\text{C}(\text{g})$$

Cuando se alcanza el equilibrio, el número de moles de B y C es el mismo. Calcular:
 - Los valores de K_c y K_p
 - La presión parcial de cada gas. $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$

7. (2013 E) Cuando se calientan un mol de hidrógeno y un mol de yodo en un recipiente de 20 L hasta 450°C, se forma yoduro de hidrógeno según la reacción: $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$, siendo $K_c = 50$.
- a) ¿Cuántos moles de yodo quedan sin reaccionar al establecerse el equilibrio?
b) ¿Cuál es la presión parcial de cada componente en el equilibrio?
 $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.
8. (2014 O) A 200°C y 1 atm de presión, el PCl_5 se disocia según en un 48,5 % según la reacción:
- $$\text{PCl}_5(\text{g}) \leftrightarrow \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}).$$
- a) Determinar el valor de K_p a esta temperatura.
b) Calcular el grado de disociación a la misma temperatura, pero bajo una presión de 10 atm. ¿Es coherente este resultado con el principio de Le Chatelier?
9. (2014 E) A 300°C, la constante de equilibrio de la reacción: $\text{COCl}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ vale $K_c = 0,03$.
- a) Calcular las concentraciones de todas las especies en el equilibrio cuando, en un recipiente de 2 L, se introducen 23,8 g de fosgeno (COCl_2) y se calienta a 300°C.
b) Calcular las presiones parciales de todos los gases en equilibrio.
10. (2014 E) Para un determinado equilibrio químico, en fase gaseosa, se sabe que un aumento en la temperatura produce el desplazamiento de la reacción hacia la izquierda, mientras que un aumento de la presión provoca el desplazamiento de la reacción hacia la derecha. Indicar, razonadamente, de cuál de estos tres equilibrios se trata:
- a) $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$, exotérmica; b) $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$, endotérmica; c) $2\text{A} \rightarrow \text{B}$, exotérmica;
11. (2015 O) A 425°C, el equilibrio: $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ tiene una $K_c = 54,8$.
- a) Deducir razonadamente en qué sentido se desplazará la reacción si, en un recipiente de 10,00 L, se introducen 12,69 g de I_2 ; 0,100 g de H_2 y 25,58 g de HI y se calientan a 425°C;
b) Calcular las concentraciones de las tres especies en el equilibrio;
c) Calcular el valor de K_p
Masas atómicas (u): $\text{H}=1,0$; $\text{I}=126,9$. $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
12. (2015 E) En un recipiente de medio litro se ponen 0,2 moles de $\text{A}(\text{g})$, y cuando la temperatura alcanza 180°C se establece el equilibrio siguiente: $\text{A}(\text{g}) \leftrightarrow \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$ con $\Delta H^\circ = -190 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- a) Determinar K_c , y K_p , si su grado de disociación es 25%;
b) Indicar, razonadamente, dos formas de aumentar el grado de disociación.
 $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
13. (2015 E) La síntesis del metanol (CH_3OH), en un recipiente cerrado, según la reacción: $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ libera una energía de $90,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Indicar, razonadamente, cómo afectará a la producción de metanol:
- a) Aumentar la temperatura;
b) Aumentar la presión;
c) Aumentar la concentración de $\text{CO}(\text{g})$;
d) Retirar del reactor el metanol conforme se produce.

- 14.** (2016 O) Sea el equilibrio siguiente: $2 \text{NO}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$.
Si a 25°C se introducen 9,2 g de NO_2 en un recipiente de 36 L y se deja alcanzar el equilibrio, la presión final en el recipiente es de 0,1 atm. Calcular:
a) Las fracciones molares de la mezcla en el equilibrio y
b) Las constantes de equilibrio K_p y K_c .
Masas atómicas (u): N=14, O=16. $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- 15.** (2016 E) En un recipiente de 500 ml se introducen 0,2 mol del gas A. Se aumenta la temperatura hasta los 100°C y se alcanza el siguiente equilibrio: $\text{A}(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{B}(\text{g})$ cuando la presión llega a 15 atm. Calcular:
a) K_c y K_p a la temperatura de 100°C ;
b) Grado de disociación de $\text{A}(\text{g})$
 $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- 16.** (2017 O) Una mezcla gaseosa compuesta por 7 mol de A_2 y 5 mol de B_2 se introduce en un reactor de 40 L de volumen.
El reactor se calienta a 350°C . Una vez alcanzado el equilibrio, se han formado 9 mol del producto gaseoso AB: $\text{A}_2(\text{g}) + \text{B}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{AB}(\text{g})$.
a) Calcular el valor de las constantes de equilibrio K_c y K_p .
b) Si para la reacción anterior $\Delta H = -15,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, razonar cómo se desplazará el equilibrio ante el aumento de la presión y la temperatura (considerar cada efecto por separado).
- 17.** (2017 E) En un recipiente de 750 ml se introducen 0,1 mol de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ y, cuando la temperatura es de 50°C , se establece el equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$; siendo la presión total de 4,2 atm. Calcular:
a) K_c y K_p ;
b) El grado de disociación, en %, del $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$.
 $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- 18.** (2018 O)
a) Dada la reacción $\text{A}(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{B}(\text{g})$ cuya K_c vale 0,3 a 300 K. Indicar, razonando la repuesta, en qué sentido se desplaza la reacción si, en un reactor de 2 L hay 2,5 moles de A y 3 moles de B, en un momento dado a 300 K.
b) Para la reacción anterior, una vez alcanzado el equilibrio, al aumentar la temperatura se observa que aumenta la concentración de B. Razonar si la reacción es endotérmica o exotérmica.
- 19.** (2018 O) En un matraz vacío de 1 L de capacidad se colocan 6 g de PCl_5 gaseoso. Se calienta a 250°C con lo que el PCl_5 se disocia parcialmente en Cl_2 y PCl_3 ambos gaseosos: $\text{PCl}_5(\text{g}) \leftrightarrow \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$.
La presión de equilibrio es 2,078 atm. Calcular:
a) El grado de disociación de PCl_5 .
b) La constante de equilibrio K_p a 250°C .
Masas atómicas (u): P=31, Cl=35,5 $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

20. (2018 E) La constante de equilibrio K_c para la reacción $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \leftrightarrow \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ vale 5,1 a 800 K. Si 1 mol de CO y 1 mol de H_2O se calientan a 800 K en un recipiente vacío de 50 L, cuando se alcanza el equilibrio, calcular:
- cuantos moles de CO quedan sin reaccionar
 - la presión parcial de cada gas, la presión total en el recipiente y la constante K_p , $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
21. (2019 O) En un recipiente de 200 ml se colocan 0,40 g de tetraóxido de dinitrógeno (N_2O_4). Se cierra el recipiente y se calienta a 45°C, produciéndose la disociación del N_2O_4 en un 41,6%.
- Calcular las constantes K_c y K_p para el equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_4\text{(g)} \leftrightarrow 2\text{NO}_2\text{(g)}$.
 - Justificar cómo cambiarán las concentraciones relativas de ambos compuestos si, a 45°C, se aumenta la presión en el interior del recipiente.
 - Justificar cómo tiene que variar la temperatura para que aumente la concentración de N_2O_4 , teniendo en cuenta que la reacción es endotérmica.
 $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Masas atómicas (u): N=14; O=16
22. (2019 E) Se tiene tres sales de AgCl, AgBr y AgI.
- Calcular la solubilidad de las tres sales, expresándolas de mayor a menor solubilidad.
 - Ordenar las tres sales de mayor a menor solubilidad.
 K_{ps} : $\text{AgCl} = 1,7 \cdot 10^{-10}$; $\text{AgBr} = 5,6 \cdot 10^{-13}$; $\text{AgI} = 1,1 \cdot 10^{-16}$
Masas atómicas (u): Ag=107,9; Br=79,9; I=126,9; Cl=35,5
23. (2020 O) En un recipiente de 500 mL se ponen 0,6 moles del compuesto A(g) y cuando la temperatura es de 600 K, se alcanza el equilibrio: $\text{A(g)} \rightleftharpoons 2 \text{B(g)} + \text{C(g)}$, siendo el grado de disociación de A(g) del 65%.
- Hallar los valores de K_c y K_p .
 - Calcular la presión total que se alcanza en el equilibrio.
 - Si aumenta el volumen, justificar hacia donde se desplaza el equilibrio.
 $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
24. (2020 E) En un recipiente de 2 litros se introducen 2 moles de AB_2 y cuando la temperatura alcanza los 346 K se establece el equilibrio $\text{AB}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{A(g)} + \text{B}_2\text{(g)}$, siendo $K_p = 2,56$. Calcular:
- K_c y el número de moles de cada especie en el equilibrio.
 - grado de disociación (α) de AB_2 , expresado en %

Solubilidad

1. (2011 O) Se agregan 20 ml de una disolución 0,01 M de AgNO_3 a 80 ml de otra disolución 0,05 M de K_2CrO_4 ¿se formará precipitado? Razone la respuesta.
 $K_{ps}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 3,9 \times 10^{-12}$
2. (2011 E) La constante del producto de solubilidad del bromuro de plata, AgBr , a 25°C es $5,0 \cdot 10^{-13}$. Calcular:
 - a) La solubilidad del AgBr en agua, expresada en g/L
 - b) La solubilidad, en g/L, del AgBr en una disolución 0,1 M de AgNO_3Masas atómicas (u): Br = 79,9 Ag = 107,9
3. (2012 O) Para preparar 500 ml de disolución saturada de AgBrO_3 se usaron 900 mg de esta sal. Hallar la K_{ps} del bromato de plata.
4. (2012 E) A 298 K, la solubilidad en agua del CaBr_2 es $2,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L.
 - a) Calcule su K_{ps} a esa temperatura
 - b) Justifique cualitativamente qué efecto tendría en la solubilidad de esta sal la adición de 0,1 mol de KBr a un litro de disolución saturada de CaBr_2 .
5. (2012 E)
 - a) ¿Qué entiende por solubilidad de un compuesto?
 - b) Deduzca una expresión que relacione la solubilidad y la constante del producto de solubilidad para una sal tipo A_mB_n .
6. (2013 O) La solubilidad del bromuro de plata (AgBr) en agua, a 25°C , es $1,4 \cdot 10^{-4}$ g·L⁻¹. Determinar:
 - a) La constante del producto de solubilidad (K_{ps}) del bromuro de plata a esta temperatura;
 - b) La solubilidad (en g·L⁻¹) del bromuro de plata en presencia de una disolución de bromuro potásico (KBr) de concentración 1,5 mol·L⁻¹.Masas atómicas (u): Br=80,0; Ag=107,9.
7. (2014 O) A 25°C la solubilidad del cloruro de plata (AgCl) en agua es $1,88 \cdot 10^{-3}$ g·L⁻¹.
 - a) Determinar el producto de solubilidad del cloruro de plata a 25°C ;
 - b) Calcular la solubilidad (en g·L⁻¹) del cloruro de plata en presencia de una disolución 0,01 mol·L⁻¹ de cloruro sódico (NaCl).Masas atómicas (u): Cl=35,5, Ag=107,9
8. (2015 O) Se mezclan 50 mL de una disolución que contiene 0,331 g de nitrato de plomo (II) [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$] con 50 mL de una disolución con 0,332 g de yoduro potásico (KI). Calcular:
 - a) Si se formará precipitado de yoduro de plomo (II) (PbI_2);
 - b) Solubilidad (en g·L⁻¹), del yoduro de plomo (II). Considerar aditivos los volúmenes.Masas atómicas (u): N=14,0; O=16,0; K=39,0; I=126,9; Pb=207,0. $K_{ps}(\text{PbI}_2) = 10^{-8}$.
9. (2015 E) La solubilidad del carbonato de plata [trioxocarbonato(IV) de plata] (Ag_2CO_3), en agua pura y a 25°C , es $2 \cdot 10^{-3}$ g en 100ml.
 - a) Calcular la constante del producto de solubilidad del carbonato de plata;
 - b) ¿Cuál será la solubilidad del carbonato de plata en presencia de una disolución 0,2 M de carbonato de calcio [trioxocarbonato(IV) de calcio] (CaCO_3)?.Masas atómicas (u): C=12, O=16, Ag=108.

- 10.** (2016 O) A 20°C, el pH de una disolución saturada de AgOH es 10,1.
a) Calcular la solubilidad ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) de AgOH, a esta temperatura;
b) Calcular el producto de solubilidad de este compuesto a 20°C.
Masas atómicas (u): H=1, O=16; Ag=108.
- 11.** (2016 E)
a) Razonar si se formará precipitado de AgCl (cloruro de plata) al mezclar 50 ml de KCl $2\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ con 50 mL de AgNO_3 $3\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
b) Determinar la solubilidad ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) del AgCl en agua.
Masas atómicas (u): Cl=35,5 Ag=108. $K_{ps}(\text{AgCl})=10\cdot 10^{-10}$.
- 12.** (2017 O) Se añaden 20 mL de una disolución 0,01 M de AgNO_3 a 80 ml de otra disolución 0,05 M de K_2CrO_4 . Si la K_{ps} del Ag_2CrO_4 es $3,9\cdot 10^{-12}$:
a) Razonar si se producirá precipitado en la mezcla anterior.
b) Calcular la solubilidad ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) del Ag_2CrO_4 en agua pura.
Masas atómicas (u): O=16; Cr=52; Ag=108.
- 13.** (2017 E) La K_{ps} del carbonato de plata -trioxocarbonato (IV) de plata- (Ag_2CO_3) es $4,8\cdot 10^{-12}$. Hallar, en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$:
a) La solubilidad del carbonato de plata en agua pura.
b) La solubilidad del carbonato de plata en presencia de una disolución $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de carbonato potásico -trioxocarbonato(IV) de potasio - (K_2CO_3).
Masas atómicas (u): C=12, O=16, Ag=108.
- 14.** (2018 O) Se sabe que, a cierta temperatura, la solubilidad del PbI_2 en agua pura es $0,65 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Determinar:
a) La constante del producto de solubilidad.
b) La solubilidad (en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) de PbI_2 en presencia de una disolución de 0,15 M de KI, a la misma temperatura.
Masas atómicas (u): I=127; Pb=207
- 15.** (2018 E) La solubilidad de sulfato de plata (Ag_2SO_4) en agua es $8,11\cdot 10^{-2} \text{ g/L}$, a 25°C.
a) Escribir correctamente el equilibrio de solubilidad y calcular K_{ps} ;
b) ¿Cuál será la solubilidad (en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) del sulfato de plata en presencia de una disolución acuosa de sulfato de calcio (CaSO_4) $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
Masas atómicas (u): O=16; S=32; Ag=107,9.
- 16.** (2019 O) Sabiendo que la constante del producto de solubilidad (K_{ps}) del Ag_2CO_3 vale $8,5\cdot 10^{-12}$, calcular la solubilidad del Ag_2CO_3 (expresada en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) a 25°C en cada una de las siguientes situaciones:
a) en agua pura.
b) en presencia de una disolución de AgNO_3 $0,22 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
c) en presencia de una disolución de Na_2CO_3 $0,22 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
d) razonar cuál de las dos sustancias (AgNO_3 o Na_2CO_3) es más efectiva para reducir la solubilidad del Ag_2CO_3 .

17. (2019 E)

- a) Una disolución contiene una $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Hallar la concentración de ion fluoruro mínima para que comience a precipitar el CaF_2 , cuyo $K_{\text{ps}} = 3,9 \cdot 10^{-11}$.
- b) calcular la solubilidad en agua pura del CaF_2 , expresada en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.
Masas atómicas(u): Ca=40; F=19

18. (2020 O) La constante del producto de solubilidad, K_{ps} , del dihidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, es $5,5 \cdot 10^{-6}$, a 25 °C. Determinar:

- a) el pH y la solubilidad (en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a esta temperatura (*no hacer hasta haber visto ácido-base*)
- b) la solubilidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a esta temperatura en presencia de una disolución $1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de KOH. Masas atómicas (u): H=1; O=16; Ca=40

19. (2020 E) Se mezclan 20 mL de una disolución acuosa de BaCl_2 de concentración 0,5 molar con 80 mL de una disolución acuosa de CaSO_4 0,04 molar. Suponer volúmenes aditivos.

- a) Razonar si se formará precipitado de BaSO_4
- b) Calcular la solubilidad en agua de BaSO_4 , expresado en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
 $K_{\text{ps}}\text{BaSO}_4 = 1,1 \cdot 10^{-10}$; masas atómicas (u): Ba=137,3; S=32,1; O=16,0

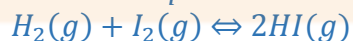
20. (2020 E) La constante de solubilidad, K_{ps} , del difluoruro de calcio (CaF_2) vale $3,5 \cdot 10^{-11}$.

- a) calcular la solubilidad del CaF_2 en agua pura, expresada en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- b) Determinar la solubilidad del CaF_2 en presencia de una disolución de CaCl_2 0,5 M.
- c) Justificar la diferencia de solubilidad entre las condiciones que se indican en los apartados a) y b)

ANEXO I. Problemas tipo resueltos paso a paso de EQUILIBRIO

Cálculo de K_c y K_p

1.- Determine el valor de la constante de equilibrio a 450 °C para la reacción:



Para las siguientes condiciones:

	Condiciones iniciales			Condiciones en equilibrio		
	$[H_2]$	$[I_2]$	$[HI]$	$[H_2]$	$[I_2]$	$[HI]$
a)	0.01 M	0.01 M	0.00 M	0.0021 M	0.0021 M	0.0158 M
b)	0.00 M	0.00 M	0.02 M	0.0021 M	0.0021 M	0.0158 M

Para calcular el valor de la k_c o k_p solamente se tendrán en cuenta las concentraciones en el equilibrio.

Aplicando la fórmula se obtiene el valor de la constante:

$$k_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{0,0158^2}{0,0021 \cdot 0,0021} = 56,61$$

2.- En un recipiente de 5 litros de capacidad se introduce hidrógeno e iodo hasta que la concentración de cada una de la especie es 0.01M. Se calienta hasta los 450°C y se produce la reacción:



Determine en esas condiciones los moles de ioduro de hidrógeno en el equilibrio.

Dato: $k_c = 56,61$

A la hora de resolver el problema hay que ver cómo evoluciona desde las condiciones iniciales hasta el equilibrio.

Inicialmente la concentración de cada especie es:

	$H_{2(g)}$	+	$I_{2(g)}$	$\leftrightarrow$	$2HI_{(g)}$
inicialmente	0,01		0,01		0

Para que se llegue a la condición de equilibrio, los reactivos reaccionarán entre sí para formar cierta cantidad de producto. Si la concentración de hidrógeno que reacciona es x , por estequiometría se calcula la cantidad que reacciona de iodo y la que se forma de HI.

	$H_{2(g)}$	+	$I_{2(g)}$	$\leftrightarrow$	$2HI_{(g)}$
inicialmente	0,01		0,01		0
reacciona	-x		-x		-
Se forma	-		-		+2x

Conocidas estas concentraciones se puede determinar la concentración en el equilibrio de cada especie:

	$H_{2(g)}$	+	$I_{2(g)}$	$\leftrightarrow$	$2HI_{(g)}$
inicialmente	0,01		0,01		0
reacciona	-x		-x		-
Se forma	-		-		+2x
equilibrio	0,01 - x		0,01 - x		2x

Mediante la fórmula de la constante de equilibrio se puede determinar el valor de x , y por lo tanto, la concentración de HI en el equilibrio.

$$k_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \rightarrow 56,61 = \frac{[2x]^2}{[0,01 - x] \cdot [0,01 - x]} = \frac{[2x]^2}{[0,01 - x]^2}$$

$$\sqrt{56,61} = \sqrt{\frac{[2x]^2}{[0,01 - x]^2}} \rightarrow 7,52 = \frac{2x}{0,01 - x} \rightarrow 7,52(0,01 - x) = 2x$$

$$0,0752 - 7,52x = 2x \rightarrow 0,0752 = 9,52x \rightarrow x = \frac{0,0752}{9,52} = 7,9 \times 10^{-3} M$$

Como $[HI] = 2x$, la concentración en el equilibrio de ioduro de hidrógeno es:

$$2 \cdot 7,9 \times 10^{-3} = 0,0158 M$$

Conocida dicha concentración, por la fórmula de la molaridad se determinan los moles:

$$M = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{volumen disolución (en litros)}} \rightarrow 0,0158 = \frac{\text{moles}}{5}$$

$$\text{moles} = 0,0158 \cdot 5 = 0,079 \text{ moles de HI}$$

3.- A 250°C y en un recipiente de 5 litros de capacidad se establece el siguiente equilibrio:



Si inicialmente introducimos 0.60 moles de trióxido de azufre, cuando se alcanza el equilibrio hay 0.10 moles de dióxido de azufre.

En estas condiciones determine el valor de la k_p

Puesto que la fórmula de la k_p para esta reacción es:

$$k_p = \frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}^2 \cdot p_{O_2}} = \frac{X_{SO_3}^2 p_T^2}{X_{SO_2}^2 p_T^2 \cdot X_{O_2} p_T}$$

Se necesita calcular las fracciones molares (y por lo tanto los moles de cada componente en el equilibrio) y la presión total en el equilibrio.

Para determinar las fracciones molares, primeramente se procede a calcular los moles de cada compuesto en el equilibrio:

	$2SO_{2(g)}$	$+ O_{2(g)}$	$\leftrightarrow$	$2SO_{3(g)}$
inicialmente	0	0		0,60
reacciona	-	-		-x
Se forma	+x	+x/2		-
equilibrio	x	x/2		0,60 - x

Como el problema establece que en el equilibrio hay 0,10 moles de SO_2 , se puede calcular x, y a partir de ese dato, los moles de cada especie en el equilibrio:

$$SO_2 = x = 0,10 = 0,10 \text{ moles}$$

$$O_2 = \frac{x}{2} = \frac{0,10}{2} = 0,05 \text{ moles}$$

$$SO_3 = 0,60 - x = 0,60 - 0,10 = 0,50 \text{ moles}$$

Conocidos los moles, se determinan las fracciones molares para poder calcular la K_p .

$$\text{moles totales} = n_T = n_{SO_3} + n_{O_2} + n_{SO_2} = 0,10 + 0,05 + 0,50 = 0,65 \text{ moles}$$

$$X_{SO_2} = \frac{0,10}{0,65} = 0,154$$

$$X_{O_2} = \frac{0,05}{0,65} = 0,077$$

$$X_{SO_3} = \frac{0,50}{0,65} = 0,769$$

Seguidamente la presión total en el equilibrio:

$$p_T V = n_T RT \rightarrow p_T = \frac{n_T RT}{V} = \frac{0,65 \cdot 0,082 \cdot (250 + 273)}{5} = 5,58 \text{ atm}$$

Con todos los datos necesarios, se procede a calcular la constante.

$$k_p = \frac{X_{SO_3}^2 p_T^2}{X_{SO_2}^2 p_T^2 \cdot X_{O_2} p_T} = \frac{0,769^2 \cdot 5,58^2}{0,154^2 \cdot 5,58^2 \cdot 0,077 \cdot 5,58} = 58,03$$

Nota: Para calcular la constante (k_p o k_c) siempre se realiza “leyendo” la reacción de izquierda a derecha, independientemente de dónde estén los reactivos de partida.

Equilibrios Heterogéneos

4.- A 27°C el carbonato de plata se disocia en óxido de plata y dióxido de carbono según la siguiente reacción:



Si reaccionan 176.6 mg de carbonato en un reactor de 2 litros de capacidad, determine el valor de la k_c y k_p del equilibrio.

Los compuestos o elementos sólidos **NO** intervienen en el cálculo de las constantes.

Se plantea la reacción de equilibrio trabajando con moles:

	$Ag_2CO_3(s)$	$\leftrightarrow$	$Ag_2O(s)$	$+CO_2(g)$
inicialmente	n_0		0	0
reacciona	-x		-	-
Se forma			+x	+x
equilibrio	$n_0 - x$		x	x

El problema especifica que reaccionan 176,6 mg de carbonato de plata, por lo que a partir de ese dato se puede calcular el valor de x .

$$x = \frac{0,1766 \text{ g de } Ag_2CO_3}{276 \text{ g/mol de } Ag_2CO_3} = 6,40 \times 10^{-4} \text{ moles de } Ag_2CO_3$$

Transformando los moles en concentración se determina la k_c .

$$k_c = [CO_{2(g)}] = \frac{6,40 \times 10^{-4}}{2} = 3,20 \times 10^{-4}$$

Para calcular la k_p sólo es necesario determinar la presión del dióxido de carbono.

$$p_{CO_2}V = n_{CO_2}RT \rightarrow p_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}RT}{V} = \frac{6,40 \times 10^{-4} \cdot 0,082 \cdot (273 + 27)}{2} \\ = 7,87 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

$$k_p = p_{CO_2} = 7,87 \times 10^{-3}$$

El valor de k_p también se puede calcular a partir de la fórmula:

$$k_p = k_c(RT)^{\Delta n} \\ k_p = 3,20 \times 10^{-4}(0,082 \cdot 300)^1 = 7,87 \times 10^{-3}$$

Grado de disociación

5.- Se calienta cierta cantidad de HI a 490°C en un recipiente de 4.5 litros. Si la K_c para el proceso $2HI(g) \rightleftharpoons I_2(g) + H_2(g)$ vale 2.18×10^{-2} determine el grado de disociación, α .

Primeramente se plantea el equilibrio trabajando con moles, pero en este caso, la cantidad que reacciona son los moles iniciales multiplicados por el grado de disociación

Por definición, el grado de disociación de un compuesto son los moles que reaccionan entre los moles iniciales $\alpha = \frac{\text{moles que reaccionan}}{\text{moles iniciales}} = \frac{x}{n_0}$. Si se multiplica el grado de disociación por los moles iniciales, se obtienen los moles que reaccionan.

$$n_0 \alpha = \frac{x}{n_0} \cdot n_0 = x$$

	$2HI_{(g)}$	$\leftrightarrow I_{2(g)}$	$+H_{2(g)}$
inicialmente	n_0	0	0
reacciona	$-n_0 \alpha$	-	-
Se forma		$+\frac{1}{2}n_0 \alpha$	$+\frac{1}{2}n_0 \alpha$
equilibrio	$n_0 - n_0 \alpha$ $= n_0(1 - \alpha)$	$\frac{1}{2}n_0 \alpha$	$\frac{1}{2}n_0 \alpha$

Conocidos los moles en el equilibrio, se puede determinar el grado de disociación a partir de la k_c

$$k_c = \frac{[I_2][H_2]}{[HI]^2} = \frac{\left[\frac{\frac{1}{2}n_0 \alpha}{V}\right] \left[\frac{\frac{1}{2}n_0 \alpha}{V}\right]}{\left[\frac{n_0(1 - \alpha)}{V}\right]^2} = \frac{\left[\frac{n_0}{V}\right]^2 \cdot \frac{\alpha^2}{4}}{\left[\frac{n_0}{V}\right]^2 \cdot (1 - \alpha)^2} = \frac{\alpha^2}{4(1 - \alpha)^2} \rightarrow$$
$$\sqrt{k_c} = \sqrt{\frac{\alpha^2}{4(1 - \alpha)^2}} \rightarrow \sqrt{k_c} = \frac{\alpha}{2(1 - \alpha)} \rightarrow 2\sqrt{k_c}(1 - \alpha) = \alpha \rightarrow$$
$$2\sqrt{k_c} - 2\sqrt{k_c}\alpha = \alpha \rightarrow 2\sqrt{k_c} = (2\sqrt{k_c} + 1)\alpha \rightarrow \alpha = \frac{2\sqrt{k_c}}{2\sqrt{k_c} + 1}$$
$$\alpha = \frac{2\sqrt{2.18 \times 10^{-2}}}{2\sqrt{2.18 \times 10^{-2}} + 1} = 0.2280 = 22.80\%$$

6.- Una muestra que contiene 2.00 moles de HI se introduce en un matraz de 5 litros y se calienta hasta los 628°C. A dicha temperatura el ioduro de hidrógeno se disocia formando hidrógeno e iodo gaseoso.

Sabiendo que la $k_p = 3.80 \times 10^{-2}$ determine el grado de disociación y las concentraciones en el equilibrio para la reacción:



Primeramente se plantea el equilibrio trabajando en moles con el grado de disociación:

	$2HI_{(g)}$	$\leftrightarrow I_{2(g)}$	$+H_{2(g)}$
inicialmente	n_0	0	0
reacciona	$-n_0\alpha$	-	-
Se forma		$+\frac{1}{2}n_0\alpha$	$+\frac{1}{2}n_0\alpha$
equilibrio	$n_0 - n_0\alpha$ $= n_0(1 - \alpha)$	$\frac{1}{2}n_0\alpha$	$\frac{1}{2}n_0\alpha$

Para determinar las fracciones molares de cada compuesto en el equilibrio, se necesita calcular los moles totales en el equilibrio:

$$n_T = n_0 - n_0\alpha + \frac{1}{2}n_0\alpha + \frac{1}{2}n_0\alpha = n_0$$

$$X_{HI} = \frac{n_0(1 - \alpha)}{n_0} = (1 - \alpha)$$

$$X_{I_2} = \frac{\frac{1}{2}n_0\alpha}{n_0} = \frac{1}{2}\alpha$$

$$X_{H_2} = \frac{\frac{1}{2}n_0\alpha}{n_0} = \frac{1}{2}\alpha$$

$$k_p = \frac{p_{I_2}p_{H_2}}{p_{HI}^2} = \frac{X_{I_2}p_T X_{H_2}p_T}{(X_{HI}p_T)^2} = \frac{X_{I_2} \cdot X_{H_2}}{X_{HI}^2} = \frac{\frac{1}{2}\alpha \frac{1}{2}\alpha}{n_0^2} = \frac{\alpha^2}{4n_0^2}$$

$$\alpha = \sqrt{4k_p n_0^2} = \sqrt{4 \cdot 3,80 \times 10^{-2} \cdot 2^2} = 0,7797 = 77,97\%$$

Conocido el grado de disociación, se procede a calcular las concentraciones en el equilibrio.

$$[HI] = \frac{n_0(1 - \alpha)}{V} = \frac{2(1 - 0,7797)}{5} = 0,088 \text{ M}$$

$$[I_2] = \frac{\frac{1}{2}n_0\alpha}{V} = \frac{\frac{1}{2}2 \cdot 0,7797}{5} = 0,156 \text{ M}$$

$$[H_2] = \frac{\frac{1}{2}n_0\alpha}{V} = \frac{\frac{1}{2}2 \cdot 0,7797}{5} = 0,156 \text{ M}$$

7.- A 473 K y 2 atmósferas de presión, el PCl_5 se disocia un 50 % según la reacción:



¿Cuál es el valor de la k_c y k_p ?

Primeramente se calcula la k_p a partir de las presiones parciales. Para ello, se determinan los moles en el equilibrio de cada componente de la reacción y los moles totales, teniendo en cuenta que $\alpha = 0,50$ y que la presión total es de 2 atmósferas.

	$PCl_{5(g)}$	$\leftrightarrow$	$PCl_{3(g)}$	$+Cl_{2(g)}$
inicialmente	n_0		0	0
reacciona	$-n_0\alpha$		-	-
Se forma			$+n_0\alpha$	$+n_0\alpha$
equilibrio	$n_0 - n_0\alpha$		$n_0\alpha$	$n_0\alpha$

$$n_T = n_0 - n_0\alpha + n_0\alpha + n_0\alpha = n_0 + n_0\alpha = n_0(1 + \alpha)$$

$$X_{PCl_5} = \frac{n_0(1 - \alpha)}{n_0(1 + \alpha)} = \frac{(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)} = \frac{0,50}{1,50} = 0,333$$

$$X_{PCl_3} = \frac{n_0\alpha}{n_0(1 + \alpha)} = \frac{\alpha}{(1 + \alpha)} = \frac{0,50}{1,50} = 0,333$$

$$X_{Cl_2} = \frac{n_0\alpha}{n_0(1 + \alpha)} = \frac{\alpha}{(1 + \alpha)} = \frac{0,50}{1,50} = 0,333$$

$$K_p = \frac{p_{PCl_3} p_{Cl_2}}{p_{PCl_5}} = \frac{X_{PCl_3} p_T \cdot X_{Cl_2} p_T}{X_{PCl_5} p_T} = \frac{X_{PCl_3} \cdot X_{Cl_2}}{X_{PCl_5}} p_T = \frac{0,333 \cdot 0,333}{0,333} 2 = 0,666$$

Conocido el valor de k_p se puede determinar el de k_c a partir de la ecuación

$$k_p = k_c(RT)^{\Delta n} \rightarrow k_c = \frac{k_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{0,666}{(0,082 \cdot 473)^{2-1}} = 0,017$$

Cociente de reacción

8.- A 600K, la constante de equilibrio para la reacción $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ toma un valor de 1.35×10^{-5} .

En un momento determinado, las concentraciones de PCl_5 , PCl_3 y Cl_2 son, respectivamente, 0.5 M, 0.1 M y 0.1 M.

¿Está la reacción en equilibrio? ¿Cuáles serán las concentraciones de cada una de las especies en el equilibrio?

Para determinar si la reacción está en equilibrio se calcula el cociente de reacción (Q) y se compara con la K_c

$$Q = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{0,1 \cdot 0,1}{0,5} = 0,02$$

Como $Q \neq K_c$ el sistema no está en equilibrio y como $Q > K_c$ evolucionará hacia la izquierda (es necesario saber hacia dónde evoluciona el sistema para poder determinar en qué lado de la reacción va a desaparecer materia y en cuál se va a formar).

Una vez estudiado cómo evoluciona el sistema, se procede a calcular las concentraciones en el equilibrio:

	$PCl_{5(g)}$	$\leftrightarrow$	$PCl_{3(g)}$	$+ Cl_{2(g)}$
inicialmente	0,5		0,1	0,1
reacciona	-		-x	-x
Se forma	+x		-	-
equilibrio	0,5 + x		0,1-x	0,1-x

$$k_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{(0,1-x)(0,1-x)}{(0,5+x)}$$
$$1,35 \times 10^{-5} = \frac{x^2 - 0,2x + 0,01}{0,5+x} \rightarrow x^2 - 0,2000135x + 9,99325 \times 10^{-3} = 0$$
$$\rightarrow \begin{cases} x = 0,103 \\ x = 0,097 \end{cases}$$

Como x no puede ser mayor que 0,1 (la $[Cl_2]$ en el equilibrio sería negativa), el valor correcto es el segundo, por lo que las concentraciones en el equilibrio son:

$$[PCl_3] = 0,5 + x = 0,5 + 0,097 = 0,597 \text{ M}$$

$$[Cl_2] = 0,1 - x = 0,1 - 0,097 = 0,003 \text{ M}$$

$$[PCl_5] = 0,1 - x = 0,1 - 0,097 = 0,003 \text{ M}$$

Principio de LeChatelier

9.- En el sistema en equilibrio $\text{CO}(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(g)$ las concentraciones son: $[\text{CO}] = 2 \text{ mol/l}$, $[\text{Cl}_2] = 2 \text{ mol/l}$ y $[\text{COCl}_2] = 20 \text{ mol/l}$

Indique cómo evoluciona el sistema y calcule las concentraciones de todos los componentes en el equilibrio cuando:

- a) Se añade 1 mol de cloro
- b) Se duplica el volumen
- c) Se duplica la presión
- d) Se aumenta la temperatura considerando que la reacción fuese exotérmica

El principio de LeChatelier establece que *cuando se perturba un sistema que está en equilibrio, éste evoluciona hasta que vuelve a alcanzar de nuevo el equilibrio*.

- a) Al añadir 1 mol de cloro la concentración de Cl_2 aumenta, por lo que el equilibrio se rompe. Para que el sistema vuelva a alcanzarlo tiene que reaccionar parte de ese cloro para formar COCl_2 , por lo que el equilibrio se desplaza a la derecha.
- b) Si se duplica el volumen, el sistema tiene más “espacio” para poder desarrollarse, por lo que evolucionará en el sentido en el que se produzcan más moléculas: hacia la izquierda.
- c) Un aumento de la presión conlleva que el “espacio” se reduce, por lo que por un razonamiento análogo al del punto anterior, el equilibrio se desplaza hacia la derecha.
- d) Si la reacción es exotérmica, se puede considerar el calor desprendido como un “producto” de la reacción, por lo que si se aumenta la temperatura aumenta ese calor, por lo que la reacción se desplaza hacia la izquierda para volver a establecerse el equilibrio.

ANEXO II. Problemas resueltos de Solubilidad

Cálculo de K_{ps} conociendo s .

1.- Al disolver en un litro de agua $2,0 \times 10^{-4}$ moles de CaF_2 se produce una disolución saturada. ¿Cuál es la k_s del compuesto?

El dato que da el problema es la solubilidad (s) de la sal, el cual se emplea para calcular el valor del producto de solubilidad:

$$s = \frac{\text{moles que originan disolución saturada}}{\text{l de disolución}} = \frac{2,0 \times 10^{-4}}{1} = 2,0 \times 10^{-4} \text{ moles/l}$$

Seguidamente se establece el equilibrio de solubilidad y la concentración de cada especie una vez que se alcanza el mismo.

	$\text{CaF}_2(s) \leftrightarrow$	$\text{Ca}^{2+}(aq) +$	$2\text{F}^{-}(aq)$	
inicialmente	C_o	0	0	$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2$
reacciona	-s	+s	+2s	$K_{ps} = s \cdot (2s)^2$
equilibrio	$C_o - s$	s	2s	$K_{ps} = 4s^3$

Por último, se sustituye el valor de s en la ecuación y se obtiene el producto de solubilidad

$$k_s = 4s^3 = 4 \cdot (2,0 \times 10^{-4})^3 = 3,2 \times 10^{-11}$$

Sin unidades, porque habitualmente no se indican en las constantes de solubilidad

Cálculo de s conociendo K_{ps} .

2.- El k_s del $BaCl_2$ a una determinada temperatura es $2,9 \times 10^{-6}$. ¿Cuál es la solubilidad en g/l?

Como el dato que da el problema es el k_s , mediante el equilibrio de solubilidad de esa sal relacionaremos el producto de solubilidad con la solubilidad.

	$BaCl_2(s) \leftrightarrow Ba^{2+}(aq) + 2Cl^{-}(aq)$			
inicialmente	C_o	0	0	$k_s = [Ba^{2+}][Cl^{-}]^2$
reacciona	s	s	$2s$	$k_s = s \cdot (2s)^2$
equilibrio	$C_o - s$	s	$2s$	$k_s = 4s^3$

Se sustituye en la ecuación el valor de k_s y obtenemos la solubilidad en *moles/l*

$$k_s = 4s^3 \rightarrow 2,9 \times 10^{-6} = 4s^3 \rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{2,9 \times 10^{-6}}{4}} = 8,98 \times 10^{-3} \frac{\text{moles}}{l}$$

Para obtener la solubilidad en g/l, se calcula la masa molecular del cloruro de bario y se realiza la conversión

$$M_{M(BaCl_2)} = 137,33 + 2 \cdot 35,45 = 208,23 \frac{g}{mol}$$

$$s = 8,98 \times 10^{-3} \frac{mol}{l} \cdot 208,23 \frac{g}{mol} = 1,87 \frac{g}{l}$$

Cálculo de s en presencia de ion común.

3.- Calcula la solubilidad del PbF_2 en agua pura y en una disolución 0,1 M de NaF .

Dato: $k_s = 3,9 \times 10^{-8}$

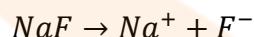
La primera parte del problema se realiza exactamente igual que en el ejemplo anterior:

	$PbF_2(s) \leftrightarrow$	$Pb^{2+}(aq) +$	$2F^{-}(aq)$	
inicialmente	C_o	0	0	$k_s = [Pb^{2+}][F^{-}]^2$
reacciona	s	s	$2s$	$k_s = s \cdot (2s)^2$
equilibrio	$C_o - s$	s	$2s$	$k_s = 4s^3$

$$k_s = 4s^3 \rightarrow 3,9 \times 10^{-8} = 4s^3 \rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{3,9 \times 10^{-8}}{4}} = 2,14 \times 10^{-3} \frac{\text{moles}}{l}$$

Pero ahora, para calcular la solubilidad en NaF (que como el problema no da el dato de la k_s de esa sal hay que considerarla completamente soluble) hay que tener en cuenta si algunos de los iones que forma el NaF al disociarse es “común” a la sal insoluble. En este caso el F^{-} .

Cuando esto ocurre, las condiciones iniciales de equilibrio cambian, puesto que hay presencia en el medio de uno de los iones en los que se disocia la sal y por lo tanto, hay que tenerlo en cuenta:



Para determinar la concentración de iones fluoruro en el medio se realiza por estequiometría:

	regla de 3		factores de conversión
1 mol NaF	$\rightarrow$ 1 mol F^{-}	} $[F^{-}] = 0,1M$	} $[F^{-}] = 0,1M$
0,1 M	$\rightarrow$ x		

Y una vez conocidos, se procede a resolver el problema siguiendo los mismos pasos que antes, pero ahora teniendo en cuenta la concentración inicial de F^{-}

	$PbF_2(s) \leftrightarrow$	$Pb^{2+}(aq) +$	$2F^{-}(aq)$	
inicialmente	C_o	0	0,1	$k_s = [Pb^{2+}][F^{-}]^2$
reacciona	$-s$	$+s$	$+2s$	$k_s = s \cdot (2s + 0,1)^2$
equilibrio	$C_o - s$	s	$2s + 0,1$	$k_s \approx s \cdot 0,1^2$

Se desprecia*

$$K_s = 0,01s \rightarrow 3,9 \times 10^{-8} = 0,01s \rightarrow s = \frac{3,9 \times 10^{-8}}{0,01} = 3,9 \times 10^{-6} \frac{\text{moles}}{l}$$

Se puede apreciar que la solubilidad disminuye mucho cuando en el medio hay presente una sal que tenga un ion en común con la sal insoluble. Esto es debido al principio de Le Chatelier: al perturbar el equilibrio aumentando la concentración de los productos, el sistema vuelve a estar en equilibrio desplazándose hacia la izquierda, disminuyendo la cantidad de iones, y por lo tanto su solubilidad.

*** Despreciar:**

Cuando $K_{ps} \leq 10^{-5}$, se puede despreciar s frente a 0,1 o alguna otra concentración de magnitud similar porque el error que se comete es muy pequeño y el resultado obtenido prácticamente es el mismo que si se hubieran hecho las operaciones sin despreciar:

$$K_{ps} = s \cdot (2s + 0,1)^2$$

$$K_{ps} = s \cdot (4s^2 + 0,4s + 0,01)$$

$$K_{ps} = 4s^3 + 0,4s^2 + 0,01s$$

$$4s^3 + 0,4s^2 + 0,01s - 3,9 \times 10^{-8} = 0$$

$$\text{soluciones} \begin{cases} 3,89939 \times 10^{-6} \\ -0,05 + 4,16 \times 10^{-4}i \\ -0,05 - 4,16 \times 10^{-4}i \end{cases}$$

De las 3 soluciones, la única que vale es la primera.

Si comparamos el resultado verdadero $3,89939 \times 10^{-6}$ con el aproximado $3,9 \times 10^{-6}$ se puede ver que el error es mínimo. Concretamente, el error relativo es:

$$E(\%) = \frac{|3,9 \times 10^{-6} - 3,89939 \times 10^{-6}|}{3,9 \times 10^{-6}} \cdot 100 = 0,016\%$$

Precipitación de sales

4.-Se tiene una disolución de $Pb(NO_3)_2$ de concentración $1,0 \times 10^{-6} M$. se añade una sal alcalina de iodo hasta que la concentración de iones ioduro es de $2,0 \times 10^{-3} M$.

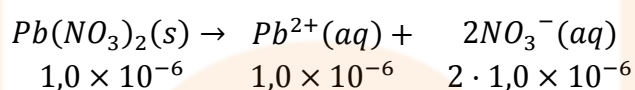
¿Precipita alguna sal?

Dato: $k_s(PbI_2) = 1,4 \times 10^{-8}$

Primeramente hay que establecer la reacción con la que se va a trabajar. Una manera sencilla es fijarse en la sal de la cual se facilita la k_s , en este caso el PbI_2

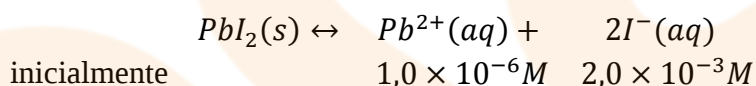
Seguidamente hay que calcular las concentraciones de cada uno de los iones presentes en la disolución final:

$$[I^-] = 2,0 \times 10^{-3} M$$



$$[Pb^{2+}] = 1,0 \times 10^{-6} M$$

Conocidas las dos concentraciones, planteamos el equilibrio de solubilidad y calculamos el cociente de reacción:



$$Q = [Pb^{2+}][I^-]^2$$

$$Q = 1,0 \times 10^{-6} \cdot (2,0 \times 10^{-3})^2$$

$$Q = 4,0 \times 10^{-12}$$

Como $Q < k_s$ **no se forma precipitado**

Precipitación fraccionada

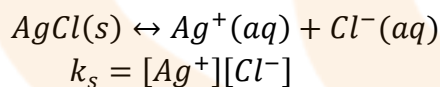
5.- Tenemos una disolución que contiene iones Br^- y Cl^- cada uno de concentración 0,001 M, a la cual añadimos lentamente, Ag^+ . Si suponemos que no hay variación de volumen, determine:

- Cuál de las dos sales que se forman precipita primero.
- La concentración del catión plata necesaria para que precipite cada halogenuro.
- Calcule el porcentaje de Br^- que queda en disolución cuando comienza a precipitar el cloruro de plata.

Datos: $k_s(AgCl) = 1,6 \times 10^{-10}$ $k_s(AgBr) = 5,0 \times 10^{-13}$

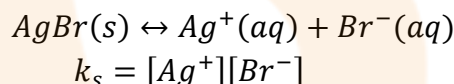
- Para responder a la primera cuestión, basta con fijarse en el producto de solubilidad, aquella sal con menor K_{ps} será la que precipite primero, puesto que es la más insoluble. Por lo tanto, primero precipita el bromuro de plata, $AgBr$.
- Para determinar la concentración del catión necesaria, hay que trabajar con el producto de solubilidad. Por definición, el producto de solubilidad es el valor mínimo que puede tener el producto de las concentraciones de los productos elevados a sus coeficientes estequiométricos para que comience a precipitar la sal. Sustituyendo en esa ecuación se obtiene la concentración solicitada.

- Para el $AgCl$:



$$1,6 \times 10^{-10} = [Ag^+] \cdot 0,001 \rightarrow [Ag^+] = \frac{1,6 \times 10^{-10}}{0,001} = 1,6 \times 10^{-7} M$$

- Para el $AgBr$:



$$5,0 \times 10^{-13} = [Ag^+] \cdot 0,001 \rightarrow [Ag^+] = \frac{5,0 \times 10^{-13}}{0,001} = 5,0 \times 10^{-10} M$$

- Cuando comience a precipitar el $AgCl$, la concentración de Ag^+ que hay en el medio es de $1,6 \times 10^{-7} M$, por lo que aplicando de nuevo la ecuación del producto de solubilidad, se puede calcular la $[Br^-]$ en disolución (sin precipitar).

$$k_s = [Ag^+][Br^-]$$

$$5,0 \times 10^{-13} = 1,6 \times 10^{-7} \cdot [Br^-] \rightarrow [Br^-] = \frac{5,0 \times 10^{-13}}{1,6 \times 10^{-7}} = 3,125 \times 10^{-6} M$$

Por lo que el % de bromuro disuelto es:

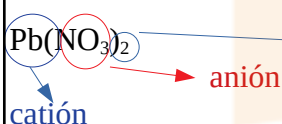
$$\%Br^-_{(disuelto)} = \frac{[Br^-]_{disuelto}}{[Br^-]_{inicial}} \cdot 100 = \frac{3,125 \times 10^{-6} M}{0,001} \cdot 100 = 0,3125\%$$

Disociaciones o ionizaciones.

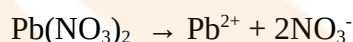
A la hora de disociar una especie química hay que tener en cuenta los siguientes factores:

- Sólo se pueden disociar compuestos iónicos: sales, ácidos o bases.
- El compuesto a disociar siempre está formado por un catión (especie con carga positiva) y un anión (especie con carga negativa).
- Como norma general, en los compuestos inorgánicos, el catión siempre se pone primero en la fórmula. En las sales orgánicas el catión se escribe al final de la misma y los ácidos orgánicos disocian solamente el hidrógeno de los grupos ácidos que tenga.
- Al producirse la disociación, el catión que se forma, que suele ser un metal o hidrógeno, lo hace con su estado de oxidación positivo. Si tuviera más de uno, habría que deducirlo o calcularlo.
- Si la especie es neutra, el anión, sea lo complejo que sea, tendrá la misma carga pero de signo contrario que el catión.
- Si el compuesto tiene carga, la carga del anión más la del catión debe ser la de la molécula que se ioniza.
- La reacción debe quedar ajustada.

Ejemplo: $Pb(NO_3)_2$



El Pb tiene 2 estados de oxidación, por la fórmula deducimos que con el que actúa es el $2+$. (Cuidado, puede estar simplificado)
El anión al disociarse forma 2 iones, por lo que su carga es $1-$ (0 que es la carga de la especie que se disocia es igual a la carga del catión por las veces que aparece más la carga del anión por las veces que aparece: $0 = 2 - x \cdot 2 \rightarrow x = -1$).



Ioniza/Disocia las siguientes especies:

NaCl

HCl

Na_2SO_4

MgBr₂

HNO₃

CaSeO₄

CaS

H₂SO₄

AlPO₄

Al₂Se₃

H₂S

(NH₄)₃PO₄

AlP

HCN

Ca(NO₂)₂

NH₄Cl

HClO

Pb₂SiO₄

B(CN)₃

CH₃COOH

CaP₂O₆

NaBr

HOOC-CH₂-COOH

CaTe

NaOH

K₂Cr₂O₇

PbS₂

Ca(OH)₂

B₂(SO₃)₃

CuCl

Al(OH)₃

CuSO₂

Cu₃P₂

NH₄OH

CuNO₃

Au₄Si₃

Cr(OH)₆

Cs₂CO₃

HgF

KMnO₄

FeS

CH₃COONa

FeCl₃

(HCOO)₂Ca

