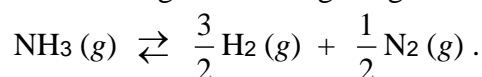


1. (Septiembre 2011) El hidróxido de magnesio es poco soluble en agua ( $K_s = 1,8 \cdot 10^{-11}$ ).
- Formule el equilibrio de disolución del hidróxido de magnesio y escriba la expresión para  $K_s$ .
  - Calcule la solubilidad en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
  - ¿Cómo afectaría a la solubilidad la adición de ácido clorhídrico?
  - ¿Cómo afectaría a la solubilidad la adición de cloruro de magnesio.

**Solución:**

- $\text{Mg(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^{-}(\text{aq})$   
 $K_s = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^{-}]^2$ ;  $K_s = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$
- $1,8 \cdot 10^{-11} = 4s^3$ ;  $s = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ moles/L}$
- La adición de ácido clorhídrico provocaría un aumento de protones que reaccionarían con los  $\text{OH}^{-}$  para formar agua. Al desaparecer los hidroxilos el equilibrio de disolución se desplazaría hacia la derecha para compensar la pérdida (Principio de Le Chatelier) y la solubilidad aumentaría.
- La adición de cloruro de magnesio provocaría un aumento de iones  $\text{Mg}^{2+}$ . El equilibrio de disolución se desplazaría hacia la izquierda para reducir la concentración de esos iones (Principio de Le Chatelier) y la solubilidad disminuiría.

2. (Modelo 2007) A  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  y 1 atmósfera de presión el amoníaco se encuentra disociado en un 40 % en nitrógeno e hidrógeno gaseosos, según la reacción:



Calcule:

- La presión parcial de cada uno de los gases en el equilibrio.
- El volumen de la mezcla si se parte de 170 g de amoníaco.
- El valor de la constante  $K_p$ .
- El valor de la constante  $K_c$ .

Datos:  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; masas atómicas (u):  $\text{H} = 1$ ,  $\text{N} = 14$ .

**Solución:**

- |                                 |                      |                                    |   |                                    |
|---------------------------------|----------------------|------------------------------------|---|------------------------------------|
| $\text{NH}_3(\text{g})$         | $\rightleftharpoons$ | $\frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g})$ | + | $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g})$ |
| moles equilibrio: $n(1-\alpha)$ |                      | $3n\alpha/2$                       |   | $n\alpha/2$                        |

moles totales  $= n(1-\alpha) + n\alpha/2 + 3n\alpha/2 = n(1+\alpha)$   
 $x \text{ NH}_3 = n(1-\alpha)/n(1+\alpha) = (1-0,4)/(1+0,4) = 0,43$   
 $x \text{ N}_2 = (n\alpha/2)/n(1+\alpha) = 0,2/(1+0,4) = 0,14$   
 $x \text{ H}_2 = (3n\alpha/2)/n(1+\alpha) = 0,6/(1+0,4) = 0,43$   
 $P \text{ NH}_3 = P \text{ N}_2 = x \cdot P_T = 0,43 \cdot 1 = 0,43 \text{ atm}$        $P \text{ H}_2 = 1 \cdot 0,14 = 0,14 \text{ atm}$
- moles iniciales  $\text{NH}_3 = 170/17 = 10$   
moles totales  $= 10(1+0,4) = 14$   
 $PV = nRT$ ;       $V = nRT/P = 14 \cdot 0,082 \cdot 673/1 = 772,6 \text{ L}$
- $K_p = P_{\text{H}_2}^{3/2} \cdot P_{\text{N}_2}^{1/2} / P_{\text{NH}_3} = 0,43^{3/2} \cdot 0,14^{1/2} / 0,43 = 0,245$
- $K_c = K_p(RT)^{-\Delta n} = 0,245(0,082 \cdot 673)^{-1} = 4,4 \cdot 10^{-3}$

3. (Modelo 2007) El cloruro de plata (I) es una sal muy insoluble en agua.
- Formule el equilibrio heterogéneo de disociación.
  - Escriba la expresión de la constante de equilibrio de solubilidad ( $K_s$ ) y su relación con la solubilidad molar ( $s$ ).
  - Dado que la solubilidad aumenta con la temperatura, justifique si el proceso de disolución es endotérmico o exotérmico.
  - Razone si el cloruro de plata (I) se disuelve más o menos en agua cuando hay cloruro de sodio en disolución.

El cloruro de plata es una sal muy insoluble en agua.

- a) Formule el equilibrio heterogéneo de disociación.

El equilibrio de solubilidad, es el que se establece entre el cloruro de plata sólido y esa misma sustancia disuelta en una disolución saturada.



- b) Escriba la expresión de la constante del equilibrio de solubilidad y su relación con la solubilidad molar.

La estequiometría del compuesto nos permite establecer esa relación:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = s \cdot s = s^2$$

- c) Dado que la solubilidad aumenta con la temperatura, justifique si el proceso de disolución es endotérmico o exotérmico.

Como efectivamente la solubilidad de una sustancia se puede incrementar elevando la temperatura de la disolución, ello supondría un desplazamiento del equilibrio de solubilidad hacia la derecha, y como según el principio de Le Chatelier, el incremento de temperatura favorece siempre el proceso endotérmico, eso significa que el proceso en sí de disolución, es un proceso endotérmico.

- d) Razone si el cloruro de plata se disuelve más o menos cuando en el agua hay cloruro de sodio en disolución.

Al disolver cloruro de plata en un medio que contiene cloruro de sodio, esta sal aporta iones  $\text{Cl}^-$  que también están presentes en el equilibrio de solubilidad del cloruro de plata, con lo que el equilibrio de solubilidad del cloruro de plata se desplazará hacia la izquierda y en consecuencia disminuirá la solubilidad de dicha sal. Es el denominado efecto del ión común, que resulta de aplicar el principio de Le Chatelier.

4. (Septiembre 2006) El amoníaco reacciona a 298 K con oxígeno molecular y se oxida a monóxido de nitrógeno y agua, siendo su entalpía de reacción negativa.

- a) Formule la reacción química correspondiente con coeficientes estequiométricos enteros.  
b) Escriba la expresión de la constante de equilibrio  $K_c$ .  
c) Razone cómo se modificará el equilibrio al aumentar la presión total a 298 K si son todos los compuestos gaseosos a excepción del  $\text{H}_2\text{O}$ , que se encuentra en estado líquido.  
d) Explique razonadamente cómo se podría aumentar el valor de la constante de equilibrio.

Solución: Comprobado.

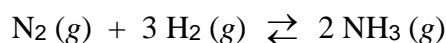
- a) La ecuación química ajustada es:  $4 \text{NH}_3 \text{ (g)} + 5 \text{O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 4 \text{NO (g)} + 6 \text{H}_2\text{O (l)}$ .

$$b) K_c = \frac{[\text{NO}]^4}{[\text{NH}_3]^4 \cdot [\text{O}_2]^5}$$

c) Al aumentar la presión disminuye el volumen y ante esta disminución de la capacidad del reactor, el sistema evoluciona, hasta alcanzar un nuevo equilibrio, haciendo reaccionar los reactivos,  $\text{NH}_3$  y  $\text{O}_2$  para obtener los productos de la reacción, pues en este miembro es donde aparece un menor número de moles gaseosos.

d) La variación del valor de  $K_c$  sólo puede producirse variando la temperatura, pues es el único factor que influye sobre la constante. Como lo que se pretende es aumentar el valor de  $K_c$  y la reacción es exotérmica, desprende calor, una disminución de la temperatura (retirada de calor) hace que el sistema se desplace en el sentido exotérmico, hacia la derecha, y al incrementarse la concentración de los productos disminuyendo la de los reactivos, aumenta el valor de  $K_c$ .

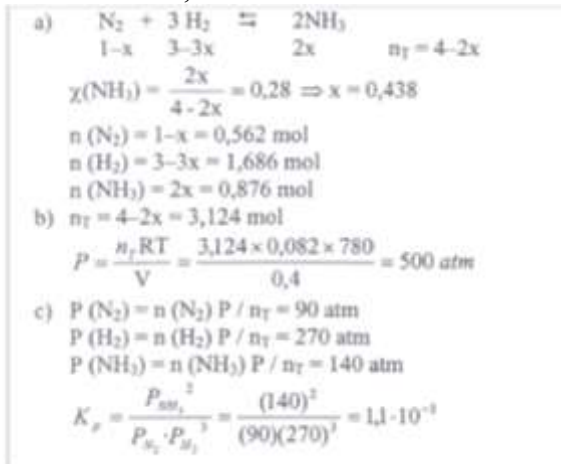
5. (Junio 2006) En un recipiente de 0,4 L se introducen 1 mol de  $\text{N}_2$  y 3 moles de  $\text{H}_2$  a la temperatura de 780 K. Cuando se establece el equilibrio para la reacción:



se tiene una mezcla con un 28 % en mol de  $\text{NH}_3$ . Determine.

- a) El número de moles de cada componente en el equilibrio.  
b) La presión final del sistema.  
c) El valor de la constante de equilibrio  $K_p$ .

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

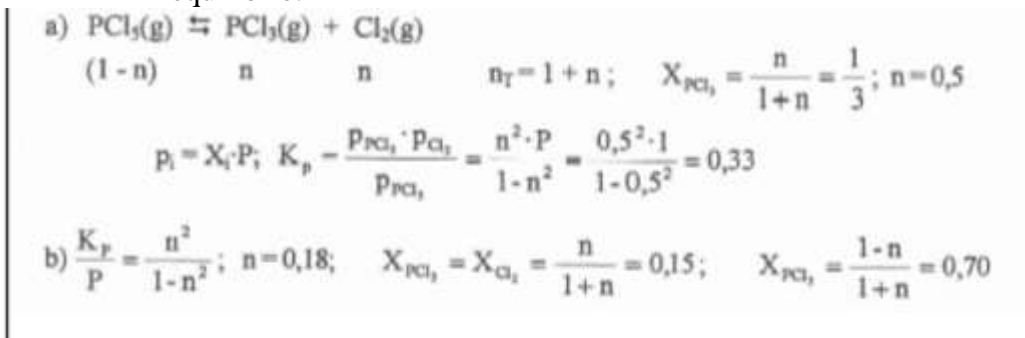


6. (Modelo 2005) En un recipiente cerrado, a la temperatura de 490 K, se introduce 1 mol de  $\text{PCl}_5$  (g) que se descompone parcialmente según la reacción:



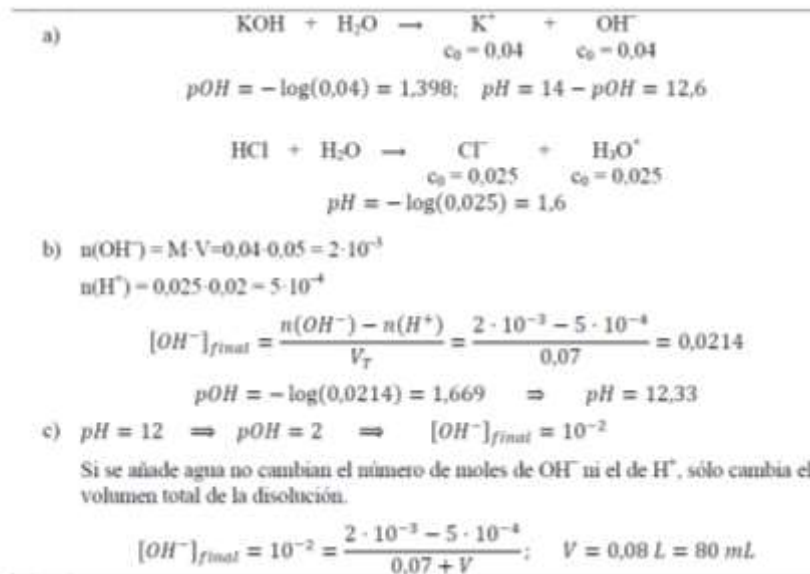
Cuando se alcanza el equilibrio la presión es de 1 atm y la mezcla es equimolecular (igual número de moles de  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$  y  $\text{Cl}_2$ ).

- Determine el valor de la constante de equilibrio  $K_p$  a dicha temperatura.
- Si la mezcla se comprime hasta 10 atm, calcule la nueva composición de equilibrio.



7. (Junio 2011) Se dispone de una disolución acuosa de KOH de concentración 0,04 M y una disolución acuosa de HCl de concentración 0,025 M. Calcule:

- El pH de las dos disoluciones.
- El pH de la disolución que se obtiene si se mezclan 50 mL de la disolución de KOH y 20 mL de la disolución de HCl.
- El volumen de agua que habría que añadir a 50 mL de la disolución de KOH para obtener una disolución de pH 12.



8. (Septiembre 2010) FG Teniendo en cuenta los valores de las constantes de acidez de los ácidos fluorhídrico, cianhídrico y etanoico en disolución acuosa, conteste razonadamente a las siguientes cuestiones:

- Ordene los ácidos de menor a mayor acidez en agua.
  - A igualdad de concentración inicial de ácido, ¿cuál tiene mayor pH?
  - ¿Cuál es la  $K_b$  de la base conjugada más débil?
  - Escriba la reacción entre el ácido más fuerte y la base conjugada más fuerte.
- Datos.  $K_a$ : HF =  $10^{-3}$ ; HCN =  $10^{-10}$ ; CH<sub>3</sub>-COOH =  $10^{-5}$

a) La acidez de una disolución de un ácido es proporcional a la constante de acidez de los ácidos, es decir, mientras mayor sea la constante de acidez de un ácido, mayor es su acidez, y mientras menor sea su valor, menor es su acidez. Luego, conociendo la constante de acidez de los ácidos propuestos, el orden creciente de acidez de sus disoluciones es: HCN < CH<sub>3</sub>COOH < HF.

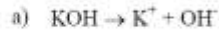
b) El pH es el menos logaritmo de la concentración de iones oxonio, es decir,  $pH = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ , y si las disoluciones de los ácidos tienen la misma concentración inicial, la de mayor pH es la de mayor valor de su constante de acidez, pues mientras mayor sea el valor de la constante, mayor será la intensidad de la ionización del ácido, es decir, mayor será la cantidad de iones oxonios en la disolución, mayor su concentración y, por tanto, mayor su pH.

c) La  $K_b$ , constante de basicidad, de la base conjugada de un ácido, se obtiene despejándola de la expresión:  $K_a \cdot K_b = 10^{-14}$ , de donde, despejando  $K_b$ , se tiene:  $K_b = \frac{10^{-14}}{K_a}$ , y de esta expresión se deduce que la  $K_b$  de la base conjugada más débil, la  $K_b$  de menor valor es la que corresponde a la base conjugada del ácido más fuerte (el de mayor valor de  $K_a$ ), el anión fluoruro, F<sup>-</sup>.

d) La reacción entre el ácido más fuerte y la base conjugada más fuerte es:  
 $\text{HF} + \text{CN}^- \rightarrow \text{F}^- + \text{HCN}$ .

9. (Septiembre 2010) FG Se disuelven 1,4 g de hidróxido de potasio en agua hasta alcanzar un volumen final de 0,25 L.

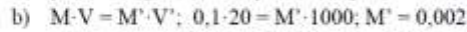
- Calcule el pH de la disolución resultante.
  - Si se diluyen 20 mL de la disolución anterior hasta un volumen final de 1 L, ¿cuál sería el valor de pH de la nueva disolución?
  - Si a 20 mL de la disolución inicial se le añaden 5 mL de HCl 0,12 M, ¿cuál será el pH de la disolución resultante?
  - ¿Qué volumen de ácido nítrico de concentración 0,16 M sería necesario para neutralizar completamente 25 mL de la disolución inicial de KOH?
- Datos. Masas atómicas: K= 39; O = 16; H = 1.



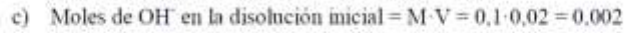
$$[\text{KOH}] = \frac{m/M}{V} = \frac{1,4/56}{0,25} = 0,1 \text{ M}$$

El KOH es una base fuerte que se disocia totalmente luego  $[\text{OH}^-] = [\text{KOH}] = 0,1$

$$\text{pOH} = -\log(0,1) = 1; \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 13.$$



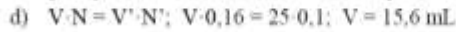
$$\text{pOH} = -\log(0,002) = 2,7; \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11,3$$



$$\text{Moles de } \text{H}^+ \text{ añadidos} = M \cdot V = 0,12 \cdot 0,005 = 0,0006$$

$$\text{Moles de } \text{OH}^- \text{ sin neutralizar} = 0,002 - 0,0006 = 0,0014$$

$$[\text{OH}^-] = n/V = 0,0014/0,025 = 0,056; \text{pOH} = 1,25; \text{pH} = 12,75$$



10. (Junio 2010) Se preparan disoluciones acuosas de los siguientes compuestos: ácido metanoico, cloruro de sodio, cianuro de sodio y nitrato de amonio.

a) Justifique el carácter ácido, básico o neutro de cada una.

b) Escriba la reacción que se produce al mezclar la disolución del ácido más fuerte con la disolución de la base más fuerte.

Datos:  $K_a$  ácido metanoico =  $10^{-4}$ ;  $K_a$  ácido cianhídrico =  $10^{-11}$ ;  $K_b$  amoniaco =  $10^{-5}$

a) Acido metanoico: ácida pues es un ácido débil.

Cloruro de sodio: neutro pues tanto el ión cloruro como el ión sodio son neutros, al proceder de especies fuertes.

Cianuro de sodio: básica, al ser el ión cianuro una base procedente del ácido cianhídrico y el ión sodio neutro que procede de una base fuerte.

Nitrato amónico: ácido, al ser el ión amonio un ácido que procede de la base amoniaco y el ión nitrato neutro procedente de un ácido fuerte.

b) El ácido más fuerte es el ácido metanoico ( $K_a = 10^{-4}$ ) pues tiene mayor  $K_a$  que el otro ácido,  $\text{NH}_4^+$  ( $K_a = 10^{-14}/10^{-5} = 10^{-9}$ ). La base más fuerte es el ión cianuro pues tiene la mayor  $K_b$  ( $K_b = 10^{-14}/10^{-11} = 10^{-3}$ ). La reacción será:  $\text{HCOOH} + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{HCN}$