QUÍMICA SELECTIVIDAD PAU ANDALUCÍA

10 Problemas Estrella Resueltos: Equilibrio Químico, Le Chatelier, Solubilidad y Kps

Dirección Pedagógica: D. José Garcés Ávila (Ingeniero Mecánico • Academia MJ)

ESTÁNDAR DE EXCELENCIA TÉCNICA (PAU ANDALUCÍA):
Este compendio recoge los 10 ejercicios oficiales más representativos de **Equilibrio Químico y Equilibrios de Solubilidad** en las convocatorias de Selectividad de Andalucía (2020-2026). Incluye tablas de reacción en moles, relación estricta Kp-Kc, justificación de Le Chatelier por cociente Q y el recuadro **«La Trampa de la Ponencia»** para asegurar la máxima nota.

■ LOS 4 MANDAMIENTOS TÉCNICOS EN EQUILIBRIO Y SOLUBILIDAD:
1. Concentraciones en equilibrio: Dividir siempre los moles entre el volumen V del reactor ([X] = n/V) al calcular Kc.
2. Relación Kp = Kc(RT)^Δn: Δn contabiliza ÚNICAMENTE los moles de especies gaseosas. R = 0,082 atm·L/(mol·K) y T en Kelvin.
3. Sólidos puros fuera de K: En equilibrios heterogéneos y sales poco solubles, los sólidos puros NO figuran en Kc, Kp ni Kps.
4. Criterio de precipitación: Si el producto iónico inicial Qps > Kps, la disolución está sobresaturada y precipita sal sólida.

EJERCICIO OFICIAL #1: CÁLCULO DE KC, KP Y PRESIÓN TOTAL EN DISOCIACIÓN GASEOSA (N■O■ ■ 2 NO■)

Enunciado: *En un recipiente de 2,0 L a 45 °C se introducen 0,20 moles de N■O■. Al alcanzar el equilibrio, se ha disociado el 20% del gas inicial según: N■O■(g) ■ 2 NO■(g). Calcule: a) Las concentraciones molares en el equilibrio. b) Los valores de Kc y Kp a dicha temperatura. c) La presión total en el interior del recipiente. (R = 0,082 atm·L/(mol·K)).*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Concentraciones molares en equilibrio:
Moles que se disocian: 0,20 · 0,20 = 0,04 mol de N■O■. Moles formados de NO■ = 2 · (0,04) = 0,08 mol.
Moles en equilibrio: n(N■O■) = 0,20 - 0,04 = **0,16 mol**; n(NO■) = **0,08 mol**.
Concentraciones (V = 2,0 L): **[N■O■] = 0,16 / 2,0 = 0,080 M**; **[NO■] = 0,08 / 2,0 = 0,040 M**.

b) Constantes Kc y Kp (T = 45 + 273 = 318 K):
Kc = [NO■]² / [N■O■] = (0,040)² / 0,080 = 2,00·10■².
Como Δn = 2 - 1 = 1: **Kp = Kc · (R·T)¹ = 2,00·10■² · (0,082 · 318) = 0,522**.

c) Presión total en el equilibrio:
Moles totales: n_tot = 0,16 + 0,08 = 0,24 mol.
P_tot = (n_tot · R · T) / V = (0,24 · 0,082 · 318) / 2,0 = 3,13 atm.

■■ **La Trampa de la Ponencia:** Dividir los moles entre el volumen de 2,0 L. Cada mol de N■O■ disociado genera 2 moles de NO■ (estequiometría 1:2).

EJERCICIO OFICIAL #2: GRADO DE DISOCIACIÓN (α) Y DEDUCCIÓN DE KP(P, α) EN PCL■ ■ PCL■ + CL■

Enunciado: *A 250 °C la constante Kp de descomposición del pentacloruro de fósforo es Kp = 1,78: PCl■(g) ■ PCl■(g) + Cl■(g). Se introduce PCl■ en un matraz alcanzando P_tot = 2,50 atm en equilibrio a 250 °C. a) Deduzca analíticamente la expresión de Kp en función de P y α. b) Calcule el grado de disociación α. c) Calcule las presiones parciales de los tres gases.*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Deducción analítica de Kp(P, α):
Moles en equilibrio: n(PCl■) = n■(1 - α); n(PCl■) = n■α; n(Cl■) = n■α ➔ n_T = n■(1 + α).
Fracciones molares: X(PCl■) = (1 - α)/(1 + α); X(PCl■) = X(Cl■) = α/(1 + α).
Kp = [p(PCl■) · p(Cl■)] / p(PCl■) = [X(PCl■)·P · X(Cl■)·P] / [X(PCl■)·P] = [α² / (1 - α²)] · P.

b) Cálculo del grado de disociación α:
1,78 = [α² / (1 - α²)] · 2,50 ➔ α² / (1 - α²) = 0,712 ➔ α² = 0,712 - 0,712 α² ➔ 1,712 α² = 0,712.
α = √(0,712 / 1,712) = √0,4159 = **0,645 (64,5% de disociación)**.

c) Presiones parciales en equilibrio:
1 + α = 1,645; 1 - α = 0,355 ➔ **p(PCl■) = (0,355 / 1,645) · 2,50 = 0,540 atm**.
p(PCl■) = p(Cl■) = (0,645 / 1,645) · 2,50 = 0,980 atm (Comprobación: 0,54 + 0,98 + 0,98 = 2,50 atm).

■■ **La Trampa de la Ponencia:** El enunciado exige la deducción algebraica de Kp = [α² / (1 - α²)]·P a partir de fracciones molares. Ponerla de memoria resta puntuación.

EJERCICIO OFICIAL #3: PRINCIPIO DE LE CHATELIER: FACTORES DE DESPLAZAMIENTO EN 2 SO■ + O■ ■ 2 SO■

Enunciado: *Para el equilibrio 2 SO■(g) + O■(g) ■ 2 SO■(g) con ΔH = -198 kJ, justifique cómo varía la cantidad de SO■ y el valor de Kc si: a) Se aumenta la temperatura a volumen constante. b) Se disminuye el volumen a temperatura constante. c) Se añade un catalizador. d) Se añade helio a V y T constantes.*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Aumento de temperatura a V constante:
La reacción directa es exotérmica (ΔH < 0). Al suministrar calor, el sistema evoluciona en sentido endotérmico (hacia la izquierda).
Efecto: La cantidad de SO■ **disminuye** y el valor numérico de **Kc disminuye** (Kc solo cambia con T).

b) Disminución del volumen (aumento de presión):
En reactivos hay 3 moles de gas y en productos 2 moles. Al reducir V, el sistema se desplaza hacia donde hay menor número de moles gaseosos (hacia la derecha).
Efecto: La cantidad de SO■ **aumenta**. El valor de **Kc no varía**.

c) Adición de catalizador:
Reduce la energía de activación de ida y vuelta en igual magnitud.
Efecto: La cantidad de SO■ **no varía** y **Kc no se modifica**; solo se alcanza el equilibrio más rápidamente.

d) Adición de gas inerte (He) a V y T constantes:
No modifica las presiones parciales ni las concentraciones molares de los gases reactivos.
Efecto: El equilibrio **no se desplaza**; la cantidad de SO■ y Kc permanecen inalteradas.

■■ **La Trampa de la Ponencia:** Añadir gas inerte a volumen constante no desplaza el equilibrio porque no altera las presiones parciales. Kc solo se modifica con la temperatura.

EJERCICIO OFICIAL #4: COCIENTE DE REACCIÓN (QC) Y SENTIDO ESPONTÁNEO EN H■ + I■ ■ 2 HI

Enunciado: *A 448 °C la constante Kc para H■(g) + I■(g) ■ 2 HI(g) es Kc = 50,0. En un reactor de 5,0 L se mezclan inicialmente 0,50 moles de H■, 1,00 mol de I■ y 2,00 moles de HI. a) Calcule Qc y determine el sentido espontáneo de avance. b) Calcule la composición molar final en el equilibrio.*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Cociente de reacción Qc y sentido espontáneo:
Concentraciones iniciales: [H■]■ = 0,50/5 = 0,10 M; [I■]■ = 1,00/5 = 0,20 M; [HI]■ = 2,00/5 = 0,40 M.
Qc = [HI]■² / ([H■]■ · [I■]■) = (0,40)² / (0,10 · 0,20) = 0,16 / 0,020 = 8,00.
Como **Qc = 8,00 < Kc = 50,0**, el sistema debe formar más producto: evoluciona **hacia la derecha (➔)**.

b) Composición en equilibrio (Δn = 0, los volúmenes se cancelan):
Moles: n(H■) = 0,50 - x; n(I■) = 1,00 - x; n(HI) = 2,00 + 2x.
Kc = (2,00 + 2x)² / [(0,50 - x)(1,00 - x)] = 50,0 ➔ 4x² + 8x + 4 = 50(x² - 1,5x + 0,5).
46x² - 83x + 21 = 0 ➔ x = [83 ± √(6889 - 3864)] / 92 = (83 ± 55) / 92.
x■ = 1,50 (imposible, daría moles negativos); **x■ = 28 / 92 = 0,304 mol**.
Moles finales: **n(H■) = 0,196 mol**; **n(I■) = 0,696 mol**; **n(HI) = 2,608 mol**.

■■ **La Trampa de la Ponencia:** Descartar con justificación química la solución x = 1,50 mol por dejar moles negativos de reactivo. En Δn = 0 el volumen se simplifica.

EJERCICIO OFICIAL #5: EQUILIBRIO HETEROGÉNEO SÓLIDO-GAS: DESCOMPOSICIÓN DE NH■HS(S)

Enunciado: *En un matraz de 1,0 L vacío a 25 °C se introduce NH■HS sólido. Se establece el equilibrio: NH■HS(s) ■ NH■(g) + H■S(g). La presión total es 0,614 atm quedando sólido sin descomponer. a) Calcule Kp y Kc. b) Calcule la masa mínima de sólido inicial para alcanzar el equilibrio. c) Justifique el efecto de duplicar el volumen a 25 °C. (M = 51,1 g/mol).*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Constantes Kp y Kc (T = 298 K):
Por estequiometría 1:1: p(NH■) = p(H■S) = P_tot / 2 = 0,614 / 2 = 0,307 atm.
El sólido puro no figura en Kp: **Kp = p(NH■) · p(H■S) = (0,307)² = 0,0942**.
Como Δn = 2: **Kc = Kp / (R·T)² = 0,0942 / (0,082 · 298)² = 1,58·10■■**.

b) Masa mínima de NH■HS necesaria:
Moles de gas formado: n = (P·V)/(R·T) = (0,307 · 1,0)/(0,082 · 298) = 1,256·10■² mol.
m_min = n · M = 1,256·10■² mol · 51,1 g/mol = 0,642 g de NH■HS.

c) Duplicación del volumen a T constante (V' = 2,0 L):
Al duplicar V, las presiones parciales caen a la mitad (Qp < Kp). El sistema reacciona disociando más sólido hacia la derecha.
Si hay sólido suficiente, la masa de sólido **disminuye** y la presión total final **vuelve a ser exactamente 0,614 atm**.

■■ **La Trampa de la Ponencia:** Los sólidos puros no se incluyen en Kc ni Kp. La presión de equilibrio en sistemas heterogéneos es independiente del volumen si queda sólido.

EJERCICIO OFICIAL #6: SOLUBILIDAD Y PRODUCTO DE SOLUBILIDAD (KPS) DE MG(OH)■ Y PH SATURADO

Enunciado: *A 25 °C la solubilidad de Mg(OH)■ en agua es 9,63·10■³ g/L. a) Escriba el equilibrio de solubilidad. b) Calcule la solubilidad molar s. c) Calcule el valor de Kps. d) Calcule el pH de la disolución saturada. (M = 58,3 g/mol; Kw = 1,0·10■¹■).*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Equilibrio de solubilidad:
Mg(OH)■(s) ■ Mg²■(aq) + 2 OH■(aq).

b) Solubilidad molar (s):
s = (9,63·10■³ g/L) / (58,3 g/mol) = 1,65·10■■ mol/L (M).

c) Cálculo de Kps:
[Mg²■] = s = 1,65·10■■ M; [OH■] = 2s = 3,30·10■■ M.
Kps = [Mg²■][OH■]² = s · (2s)² = 4s³ = 4 · (1,65·10■■)³ = 1,80·10■¹¹.

d) pH de la disolución saturada:
[OH■] = 2s = 3,30·10■■ M ➔ pOH = -log(3,30·10■■) = 3,48.
pH = 14 - pOH = 14 - 3,48 = 10,52 (carácter básico).

■■ **La Trampa de la Ponencia:** En electrolitos tipo AB■ la expresión es Kps = s(2s)² = 4s³. No olvidar elevar al cuadrado la concentración de OH■.

EJERCICIO OFICIAL #7: EFECTO DEL IÓN COMÚN EN LA SOLUBILIDAD: PBI■ EN PRESENCIA DE KI

Enunciado: *El producto de solubilidad del PbI■ a 25 °C es Kps = 1,4·10■■. a) Calcule la solubilidad molar en agua pura. b) Calcule la solubilidad molar en disolución acuosa de KI 0,10 M. c) Compare ambos resultados justificando mediante Le Chatelier.*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Solubilidad en agua pura:
PbI■(s) ■ Pb²■(aq) + 2 I■(aq) ➔ Kps = 4s³.
s = ■(Kps / 4) = ■(1,4·10■■ / 4) = ■(3,5·10■■) = 1,52·10■³ M.

b) Solubilidad en presencia de KI 0,10 M (ión común I■):
El KI aporta [I■] = 0,10 M. En equilibrio: [Pb²■] = s'; [I■] = 0,10 + 2s' ≈ 0,10 M.
Kps = s' · (0,10)² ➔ 1,4·10■■ = s' · 0,01 ➔ **s' = 1,40·10■■ M**.

c) Comparación y justificación:
La solubilidad **disminuye de 1,52·10■³ M a 1,40·10■■ M (más de 1000 veces menor)**.
Al añadir el ión común I■, según Le Chatelier el equilibrio se desplaza hacia la izquierda para consumir el reactivo en exceso, reduciendo la solubilidad.

■■ **La Trampa de la Ponencia:** Justificar la aproximación 0,10 + 2s' ≈ 0,10 M comprobando que 2s' = 2,8·10■■ << 0,10. El efecto del ión común reduce drásticamente la solubilidad.

EJERCICIO OFICIAL #8: CRITERIO DE PRECIPITACIÓN DE AGCL TRAS MEZCLA DE DISOLUCIONES

Enunciado: *Se mezclan 200 mL de AgNO■ 2,0·10■³ M con 300 mL de NaCl 3,0·10■³ M. (Kps(AgCl) = 1,8·10■¹■; M = 143,3 g/mol). a) Justifique mediante el producto iónico Qps si precipitará AgCl. b) Calcule la masa de AgCl sólido que precipita.*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Dilución, producto iónico Qps y criterio de precipitación:
Volumen total tras mezcla: V_tot = 200 + 300 = 500 mL = 0,50 L.
n(Ag■) = 0,200 L · 2,0·10■³ M = 4,0·10■■ mol ➔ [Ag■]■ = 4,0·10■■ / 0,50 = 8,0·10■■ M.
n(Cl■) = 0,300 L · 3,0·10■³ M = 9,0·10■■ mol ➔ [Cl■]■ = 9,0·10■■ / 0,50 = 1,8·10■³ M.
Qps = [Ag■]■ · [Cl■]■ = (8,0·10■■) · (1,8·10■³) = 1,44·10■■.
Como **Qps = 1,44·10■■ >> Kps = 1,8·10■¹■**, la disolución está sobresaturada y **SÍ precipita AgCl**.

b) Masa de precipitado formado:
Reactivo limitante: Ag■ (4,0·10■■ mol frente a 9,0·10■■ mol de Cl■).
Moles de AgCl precipitados ≈ 4,0·10■■ mol.
m = n · M = 4,0·10■■ mol · 143,3 g/mol = 5,73·10■² g = 57,3 mg de AgCl.

■■ **La Trampa de la Ponencia:** Calcular las concentraciones con el VOLUMEN TOTAL (500 mL). Usar las concentraciones iniciales sin dilución anula el ejercicio.

EJERCICIO OFICIAL #9: PRECIPITACIÓN FRACCIONADA Y SEPARACIÓN DE CATIONES (BA²■ Y SR²■)

Enunciado: *Una disolución contiene Ba²■ 0,010 M y Sr²■ 0,020 M. Se añade Na■SO■ sólido lentamente. (Kps(BaSO■) = 1,1·10■¹■; Kps(SrSO■) = 3,2·10■■). a) ¿Cuál precipita primero? Calcule [SO■²■] para iniciar la precipitación de cada uno. b) ¿Qué [Ba²■] queda al comenzar a precipitar el segundo catión?*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Concentración de sulfato para iniciar precipitación:
Para BaSO■: [SO■²■]_Ba = Kps / [Ba²■] = 1,1·10■¹■ / 0,010 = **1,10·10■■ M**.
Para SrSO■: [SO■²■]_Sr = Kps / [Sr²■] = 3,2·10■■ / 0,020 = **1,60·10■■ M**.
Conclusión: Precipita primero el **BaSO■** por requerir menor concentración de ión precipitante.

b) Concentración residual de Ba²■ al empezar a precipitar Sr²■:
SrSO■ precipita cuando [SO■²■] = 1,60·10■■ M.
[Ba²■]_residual = Kps(BaSO■) / [SO■²■] = 1,1·10■¹■ / 1,60·10■■ = 6,88·10■■ M.
Porcentaje no precipitado: (6,88·10■■ / 0,010) · 100 = **0,069%** (se ha precipitado el 99,93%).

■■ **La Trampa de la Ponencia:** No comparar Kps a ciegas; calcular la concentración exacta del ión precipitante requerida por cada especie teniendo en cuenta sus concentraciones iniciales.

EJERCICIO OFICIAL #10: SÍNTESIS DEL AMONÍACO (HABER-BOSCH): RENDIMIENTO Y COMPROMISO CINÉTICO

Enunciado: *La síntesis de amoníaco sigue: N■(g) + 3 H■(g) ■ 2 NH■(g) con ΔH = -92,4 kJ. a) Justifique qué condiciones de P y T maximizan el rendimiento termodinámico de NH■. b) Justifique por qué en la industria real se trabaja a 450 °C y 200 atm con catalizador en lugar de a temperatura ambiente.*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Condiciones óptimas termodinámicas (Le Chatelier):

• **Presión:** 4 moles de reactivo gaseoso ➔ 2 moles de producto gaseoso. Al aumentar la presión el equilibrio se desplaza hacia la derecha. **Favorecen las altas presiones**.

• **Temperatura:** La reacción directa es exotérmica (ΔH < 0). Al enfriar, el equilibrio se desplaza hacia la derecha. **Favorecen las bajas temperaturas**.

b) Compromiso cinético-termodinámico en la industria química:

A temperatura ambiente (25 °C), aunque el rendimiento termodinámico sería muy elevado, la **velocidad de reacción es extraordinariamente lenta** por la gran energía de activación para romper el triple enlace N≡N.

Se adopta una **temperatura de compromiso (~450 °C)** para lograr una velocidad comercialmente viable con catalizador de hierro, y se contrarresta la pérdida de rendimiento termodinámico operando a **presiones muy elevadas (~200 atm)**.

■■ **La Trampa de la Ponencia:** Explicar el concepto de 'condiciones de compromiso' entre termodinámica (rendimiento) y cinética (velocidad de reacción), mencionando la rotura del triple enlace N≡N.

CONCEPTO / FÓRMULA	EXPRESIÓN CLAVE (S.I.)	OBSERVACIONES DE EXAMEN
Relación Kp y Kc	Kp = Kc · (R·T)^Δn	Δn = moles gas productos - moles gas reactivos
Grado de disociación α	Kp = [α² / (1 - α²)] · P_tot	Deducción obligatoria en PCl■ y N■O■
Producto Solubilidad Kps	AB ➔ s² ; AB■ ➔ 4s³ ; A■B■ ➔ 108s■	Sólidos puros no figuran en expresión Kps
Criterio Precipitación	Qps > Kps ➔ Precipita sal sólida	Recalcular concentraciones con volumen total
Efecto Ión Común	Desplaza equilibrio a la izquierda	Reduce drásticamente la solubilidad molar s'

DIRECCIÓN PEDAGÓGICA Y CRITERIOS OFICIALES: D. JOSÉ GARCÉS ÁVILA
Ingeniero Mecánico • Director Pedagógico de Academia MJ.
Preparación presencial de grupos reducidos en Santa Fe (Granada) e intensivos PAU Andalucía.
Canal Oficial de WhatsApp: +34 679 71 06 64 • Web: academia-santafe.es