



CUESTIONES Y PROBLEMAS DE LAS OLIMPIADAS DE QUÍMICA

III. CINÉTICA Y EQUILIBRIO QUÍMICO

SERGIO MENARGUES

FERNANDO LATRE

AMPARO GÓMEZ

OCTUBRE 2017

“La química, lengua común de todos los pueblos”.

INTRODUCCIÓN

El aprendizaje de la Química constituye un reto al que se enfrentan cada año los estudiantes de 2º de bachillerato que eligen esta asignatura dentro de la opción de “Ciencias”. Esto también constituye un reto para los profesores que, no solo deben ser capaces de buscar la forma más eficaz para explicar esta disciplina, sino además, inculcar el interés que nace del reconocimiento del papel que juega la Química en la vida y en el desarrollo de las sociedades humanas.

En este contexto, las Olimpiadas de Química suponen una herramienta muy importante ya que ofrecen un estímulo, al fomentar la competición entre estudiantes procedentes de diferentes centros y con distintos profesores y estilos o estrategias didácticas.

Esta colección de cuestiones y problemas surgió del interés por parte de los autores de realizar una recopilación de las pruebas propuestas en diferentes pruebas de Olimpiadas de Química, con el fin de utilizarlos como material de apoyo en sus clases de Química. Una vez inmersos en esta labor, y a la vista del volumen de cuestiones y problemas reunidos, la Comisión de Olimpiadas de Química de la Asociación de Químicos de la Comunidad Valenciana consideró que podía resultar interesante su publicación para ponerlo a disposición de todos los profesores y estudiantes de Química a los que les pudiera resultar de utilidad. De esta manera, el presente trabajo se propuso como un posible material de apoyo para la enseñanza de la Química en los cursos de bachillerato, así como en los primeros cursos de grados del área de Ciencia e Ingeniería. Desgraciadamente, no ha sido posible -por cuestiones que no vienen al caso- la publicación del material. No obstante, la puesta en común de la colección de cuestiones y problemas resueltos puede servir de germen para el desarrollo de un proyecto más amplio, en el que el diálogo, el intercambio de ideas y la compartición de material entre profesores de Química con distinta formación, origen y metodología, pero con objetivos e intereses comunes, contribuya a impulsar el estudio de la Química.

En el material original se presentan las pruebas correspondientes a las últimas Olimpiadas Nacionales de Química (1996-2017) así como otras pruebas correspondientes a fases locales de diferentes Comunidades Autónomas. En este último caso, se han incluido solo las cuestiones y problemas que respondieron al mismo formato que las pruebas de la Fase Nacional. Se pretende ampliar el material con las contribuciones que realicen los profesores interesados en impulsar este proyecto, en cuyo caso se hará mención explícita de la persona que haya realizado la aportación.

Las cuestiones, que son de respuestas múltiples, y los problemas, se han clasificado por materias, se presentan completamente resueltos y en todos ellos se ha indicado la procedencia y el año. Los problemas, en la mayor parte de los casos constan de varios apartados, que en muchas ocasiones se podrían considerar como problemas independientes. Es por ello que en el caso de las Olimpiadas Nacionales se ha optado por presentar la resolución de los mismos planteando el enunciado de cada apartado y, a continuación, la resolución del mismo, en lugar de presentar el enunciado completo y después la resolución de todo el problema.

Los problemas y cuestiones recogidos en este trabajo han sido enviados por:

Juan A. Domínguez (Canarias), Juan Rubio (Murcia), Luis F. R. Vázquez y Cristina Pastoriza (Galicia), José A. Cruz, Nieves González, Gonzalo Isabel y Ana Bayón (Castilla y León), Ana Tejero y José A. Díaz-Hellín (Castilla-La Mancha), Pedro Márquez y Octavio Sánchez (Extremadura), Pilar González (Cádiz), Ángel F. Sáenz de la Torre (La Rioja), José Luis Rodríguez (Asturias), Matilde Fernández y Agustí Vergés (Baleares), Fernando Nogales (Málaga), Joaquín Salgado (Cantabria), Pascual Román (País Vasco), Mercedes Bombín y Bernardo Herradón (Madrid).

Los autores agradecen a Humberto Bueno su ayuda en la realización de algunas de las figuras incluidas en este trabajo.

Finalmente, también agradecen a Ximena Martínez (<https://www.behance.net/ximeniux>) que les haya permitido utilizar de forma desinteresada la sugestiva imagen, de la que es autora, que aparece en la portada de todos estos libros.

Los autores

ÍNDICE

1.	Cuestiones de cinética química	1
2.	Problemas de cinética química	87
3.	Cuestiones de equilibrio químico	97
4.	Problemas de equilibrio químico	261

1. CUESTIONES de CINÉTICA QUÍMICA

1.1. Para la reacción en fase gaseosa $A + B \rightarrow X$, la ecuación de velocidad es:

$$v = k[A]^2[B].$$

¿Cuál será el factor de aumento de velocidad si el volumen se reduce cuatro veces?

- a) 16
- b) 64
- c) 256
- d) $2\sqrt{2}$
- e) Ninguno de ellos.

(O.Q.L. Murcia 1996) (O.Q.L. Cantabria 2017)

Sustituyendo en la ecuación de velocidad se obtiene:

$$v_1 = k[A]^2[B] = k \left(\frac{n_A}{V} \right)^2 \cdot \left(\frac{n_B}{V} \right)$$

Si el volumen se reduce cuatro veces, $V' = V/4$, la ecuación de velocidad queda como:

$$v_2 = k \left(\frac{n_A}{V/4} \right)^2 \cdot \left(\frac{n_B}{V/4} \right) = 64 k \left(\frac{n_A}{V} \right)^2 \cdot \left(\frac{n_B}{V} \right)$$

La relación entre ambas velocidades es:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{64 k \left(\frac{n_A}{V} \right)^2 \cdot \left(\frac{n_B}{V} \right)}{k \left(\frac{n_A}{V} \right)^2 \cdot \left(\frac{n_B}{V} \right)} = 64$$

El factor de aumento de velocidad no coincide con ninguno de los propuestos.

La respuesta correcta es la **d**.

1.2. Las unidades de la constante de velocidad de una reacción de segundo orden son:

- a) $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- b) $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- c) $L^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$
- d) s^{-1}
- e) $\text{mol}^2 \text{ L}^{-2} \text{ s}^{-1}$

(O.Q.L. Murcia 1996) (O.Q.L. Madrid 2014)

La ecuación de velocidad correspondiente a una reacción de segundo orden es:

$$v = k[A]^2$$

La expresión de la constante de velocidad es:

$$k = \frac{v}{[A]^2} \quad \text{y las unidades son} \quad \frac{\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(\text{mol L}^{-1})^2} = \text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **a**.

(En Madrid 2014 se escribe M en lugar de mol L^{-1})

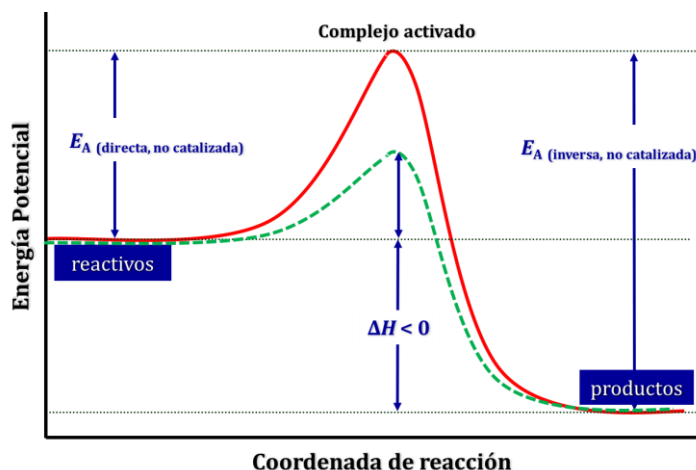
1.3. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es la que mejor explica la acción de un catalizador que aumenta la velocidad de una determinada reacción?

- Impide que ocurra la reacción inversa.
- Aumenta la energía cinética de las partículas de las sustancias reaccionantes.
- Hace que la variación de la entalpía de la reacción sea más negativa.
- Disminuye la energía de activación de la reacción.
- Aumenta el número de colisiones entre los reactivos.
- Disminuye la diferencia energía entre reactivos y productos.
- Incrementa la energía de activación.
- Modifica el estado de equilibrio de la reacción.
- Facilita un camino de reacción alternativo con menor energía de activación.
- Cambia la concentración de los reactivos.
- Disminuye la entropía de la reacción.
- Proporciona mayor temperatura de reacción.
- Disminuye la energía potencial del complejo activado.

(O.Q.L. Murcia 1997) (O.Q.L. Murcia 1998) (O.Q.L. Murcia 2009) (O.Q.L. Castilla La Mancha 2010)
(O.Q.L. Castilla La Mancha 2011) (O.Q.L. Madrid 2013) (O.Q.L. La Rioja 2014)

La figura muestra el diagrama energético de un proceso exotérmico en el que se comparan una reacción catalizada y otra no catalizada. Como se puede observar en la misma, la adición de un catalizador:

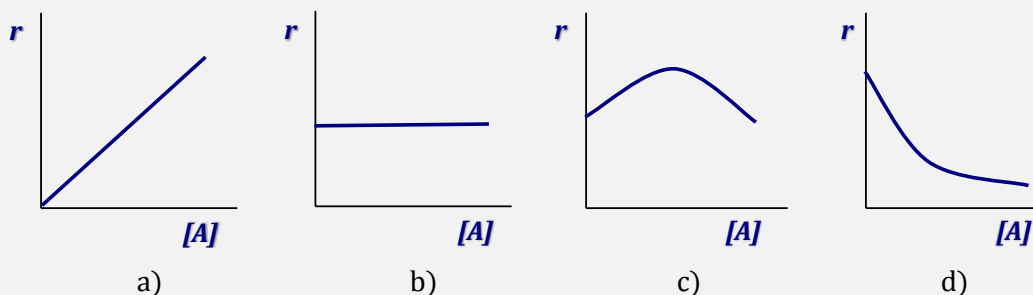
- no tiene ningún efecto sobre la energía cinética ni el número de colisiones que sufren los reactivos
- no cambia la diferencia de energía entre reactivos y productos
- no tiene influencia sobre un sistema en equilibrio
- no modifica la concentración de los reactivos
- no cambia ni la entalpía ni la entropía de la reacción



Tal como se observa en la figura, **el catalizador disminuye la energía potencial del complejo activado**, en otras palabras, rebaja por igual las **energías de activación** de las reacciones directa e inversa, por lo que **proporciona una reacción alternativa con menor energía de activación**.

Las respuesta correctas son **d**, **i** y **m**.

1.4. ¿Cuál de las siguientes gráficas se obtendrá cuando, una vez realizadas las experiencias oportunas, se represente la velocidad inicial de una reacción química de primer orden, respecto a uno de los reactivos, frente a la concentración inicial de este?



(O.Q.L. Murcia 1997)

La ecuación de velocidad correspondiente a una reacción de primer orden respecto a un reactivo A es:

$$v = k[A]$$

Si se representa la velocidad frente a la concentración del reactivo, [A], se obtiene una línea recta cuya pendiente es la constante de velocidad, k , tal como se observa en la gráfica a).

La respuesta correcta es la **a**.

1.5. En la reacción entre las sustancias X e Y se aprecia que algunos de los choques entre las partículas de X y las de Y no dan lugar a productos. ¿Cuál es la afirmación más adecuada para explicarlo?

- a) El sistema ya ha alcanzado el equilibrio.
- b) La energía de activación de la reacción inversa es muy baja.
- c) Las partículas de X e Y no colisionan con la debida orientación.
- d) El "complejo activado" es muy inestable.

(O.Q.L. Murcia 1998)

De acuerdo con la teoría de las colisiones, para que las partículas que colisionan den lugar a un producto, es necesario que **choquen con** suficiente energía cinética y **la orientación adecuada**.

La respuesta correcta es la **c**.

1.6. La ecuación de velocidad para la reacción $a A + b B \rightarrow \text{Productos}$, viene dada por la expresión:

$$v = k[A] [B]^2.$$

Por tanto, se puede afirmar que:

- a) $a = 1$ y $b = 2$.
- b) La reacción es de orden 2.
- c) La velocidad de la reacción se hace cuatro veces mayor al duplicar la concentración de B, manteniendo constante la de A.
- d) La constante de velocidad, k , es independiente de las concentraciones de los reactivos y de la temperatura.
- e) Las unidades de la constante de velocidad para esta reacción son $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$.

(O.Q.L. Murcia 1998) (O.Q.N. Valencia 2011) (O.Q.L. La Rioja 2011) (O.Q.L. Murcia 2012)

a) Falso. Los coeficientes estequiométricos no tienen por qué coincidir con los órdenes de reacción respecto de cada uno de los reactivos. Solo coinciden en las reacciones elementales.

$$v = k[A]^a [B]^b$$

siendo $a = 1$ y $b = 2$, los órdenes parciales respecto a los reactivos A y B.

b) Falso. El orden total de la reacción es, $(2 + 1) = 3$.

c) **Verdadero**. Si duplica la concentración de B la velocidad de la reacción es:

$$v_2 = k[A] [2B]^2 = 4k[A] [B]^2$$

Relacionando ambas velocidades:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{4k[A][B]^2}{[A][B]^2} = 4$$

d) Falso. De acuerdo con la expresión de Arrhenius (1889), la constante de velocidad depende exclusivamente del valor de la temperatura.

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

y quien depende de las concentraciones de los reactivos es la velocidad de la reacción.

e) Falso. La expresión de la constante de velocidad es:

$$k = \frac{v}{[A][B]^2} \quad \text{y las unidades son} \quad \frac{\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(\text{mol L}^{-1})^3} = \text{mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.7. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es correcta?

- a) La constante de velocidad de una reacción de primer orden se puede expresar en $\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.
- b) La velocidad de una reacción es independiente de la temperatura.
- c) El orden de cualquier reacción es siempre un número entero y mayor que cero.
- d) Ninguna de las anteriores es cierta.

(O.Q.L. Murcia 1999)

a) Falso. La ecuación de velocidad correspondiente a una reacción de primer orden es:

$$v = k [A]$$

La expresión de la constante de velocidad es:

$$k = \frac{v}{[A]} \quad \text{y las unidades son} \quad \frac{\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{\text{mol L}^{-1}} = \text{s}^{-1}$$

b) Falso. La velocidad de una reacción depende de la constante de velocidad, k , y esta aumenta con la temperatura de acuerdo con la expresión de Arrhenius (1889):

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

c) Falso. Desde el punto de vista experimental, el orden de una reacción puede tener cualquier valor.

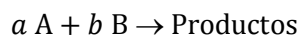
La respuesta correcta es la **d**.

1.8. La suma de los exponentes a los que se elevan todas las concentraciones de las sustancias que participan en la ecuación de velocidad de una reacción química se denomina:

- a) Velocidad de la reacción.
- b) Mecanismo de la reacción.
- c) Orden de la reacción.
- d) Secuencia de reacción.

(O.Q.L. Murcia 1999)

En una reacción que transcurre en una etapa elemental, como por ejemplo:



los coeficientes estequiométricos coinciden con los órdenes de reacción respecto de cada uno de los reactivos.

La ecuación de velocidad correspondiente a la reacción es:

$$v = k[A]^a[B]^b$$

donde a y b son los órdenes de reacción respecto a cada uno de los reactivos. El **orden total** de la reacción es $(a + b)$.

La respuesta correcta es la **c**.

1.9. Cuando las sustancias P y Q reaccionan para formar productos, el orden global de la reacción es 3. ¿Cuál de las siguientes ecuaciones de velocidad, correspondientes a la reacción indicada, no será posible?

- a) $v = k [P]^2 [Q]$
- b) $v = k [P]^0 [Q]^3$
- c) $v = k [P] [Q]^3$
- d) $v = k [P] [Q]^2 [H^+]^0$

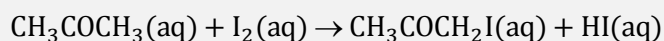
(O.Q.L. Murcia 1999) (O.Q.L. Murcia 2001)

El orden total de la reacción es para cada uno de los casos:

- a) Orden = 2 + 1 = 3
- b) Orden = 0 + 3 = 3
- c) Orden = 1 + 3 = 4
- d) Orden = 1 + 2 = 3

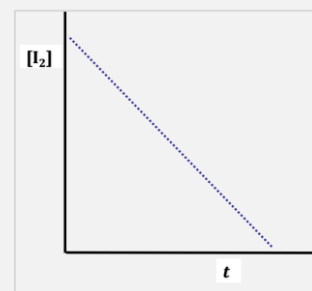
La respuesta incorrecta es la c.

1.10. Una disolución acuosa de yodo reacciona con una disolución acuosa de propanona, puesta en exceso y en presencia de la suficiente concentración de un ácido, de acuerdo a la ecuación:



La gráfica de la figura representa la concentración de yodo que permanece en la disolución, sin reaccionar, a lo largo del tiempo. Según ella, y en las condiciones de la experiencia, se puede decir que la velocidad de la reacción es:

- a) Directamente proporcional a $[\text{I}_2]$.
- b) Inversamente proporcional a $[\text{I}_2]$.
- c) Directamente proporcional a $[\text{I}_2][\text{CH}_3\text{COCH}_3]$.
- d) Independiente de $[\text{I}_2]$.



(O.Q.L. Murcia 1999)

Como se observa en la figura, la concentración de yodo, $[\text{I}_2]$:

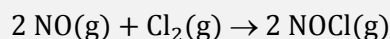
$$[\text{I}_2] = [\text{I}_2]_0 - kt$$

La velocidad de la reacción se define como:

$$-\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = -\frac{d([\text{I}_2]_0 - kt)}{dt} = -k$$

La respuesta correcta es la d.

1.11. Para la reacción:



la ecuación de velocidad viene dada por la expresión:

$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$$

Si las concentraciones de NO y Cl_2 al inicio de la reacción son ambas $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, ¿cuál será la velocidad de la reacción cuando la concentración de NO haya disminuido hasta $0,005 \text{ mol dm}^{-3}$?

- a) $k (0,005) \cdot (0,0025)$
- b) $k (0,005) \cdot (0,005)$
- c) $k (0,005)^2 \cdot (0,0025)$
- d) $k (0,005) \cdot (0,0075)$
- e) $k (0,005)^2 \cdot (0,0075)$

(O.Q.N. Murcia 2000)

Relacionando NO con Cl₂:

$$\frac{0,005 \text{ mol NO}}{\text{dm}^3} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol NO}} = 0,0025 \text{ mol Cl}_2 \text{ dm}^{-3}$$

El valor de [Cl₂] cuando [NO] 0,005 mol dm⁻³ es:

$$[\text{Cl}_2] = (0,01 \text{ mol Cl}_2 \text{ dm}^{-3}) - (0,0025 \text{ mol Cl}_2 \text{ dm}^{-3}) = 0,0075 \text{ mol Cl}_2 \text{ dm}^{-3}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad:

$$v = k (0,005)^2 \cdot (0,0075)$$

La respuesta correcta es la **e**.

1.12. Al elevar la temperatura a la que se realiza una reacción química:

- Aumenta la velocidad de la reacción si esta es endotérmica, pero disminuye si es exotérmica.
- Aumenta la velocidad de la reacción, tanto si la reacción es exotérmica como endotérmica.
- Disminuye la concentración de los reactivos y, a consecuencia de ello, la constante de velocidad.
- Aumenta la velocidad media de las partículas y, con ella, la energía de activación.
- Disminuye la energía de activación.

(O.Q.N. Murcia 2000) (O.Q.L. Cádiz 2008) (O.Q.L. Madrid 2010) (O.Q.L. Asturias 2011)

La velocidad de una reacción A → B, viene dada por la expresión:

$$v = k[A]^n$$

La relación entre la constante de velocidad, *k*, y la temperatura viene dada por la expresión de Arrhenius (1889):

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

a) Falso. De acuerdo con la expresión de Arrhenius, la constante de velocidad, *k*, aumenta con al aumentar la temperatura, indistintamente, que la reacción sea endotérmica o exotérmica.

b) **Verdadero**. Según se ha visto en la opción anterior.

c) Falso. No existe relación entre el aumento de temperatura y la disminución de [reactivos].

d-e) Falso. Aunque al aumentar la temperatura aumenta la velocidad media de las partículas, tanto la energía de activación, *E_A*, como el factor preexponencial o de frecuencia, *k₀*, son constantes específicas de cada reacción.

La respuesta correcta es la **b**.

1.13. Cuando se añade a un sistema químico en equilibrio un catalizador positivo:

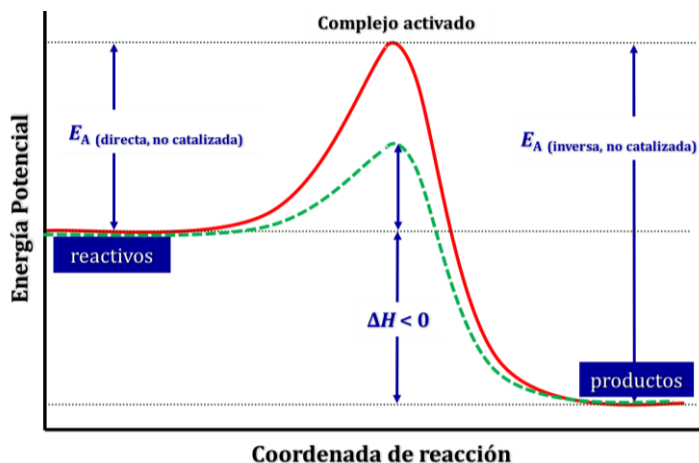
- Disminuye el calor de reacción, Δ*H*, es más exotérmica y, por lo tanto más rápida.
- Se hace más negativo el valor de Δ*G* y, por tanto, la reacción es más espontánea y más rápida.
- Disminuye la energía de activación pero, aumenta únicamente la velocidad de la reacción directa.
- Aumentan por igual las velocidades de las reacciones directa e inversa.
- Permite que las reacciones endotérmicas transcurran a temperatura ambiente
- Desplaza el equilibrio hacia la reacción directa.
- Disminuye el orden total de la reacción.
- Aumenta el rendimiento de la reacción.
- Modifica la constante de equilibrio.

(O.Q.L. Murcia 2000) (O.Q.L. La Rioja 2007) (O.Q.L. La Rioja 2008) (O.Q.L. Asturias 2011) (O.Q.L. País Vasco 2011)
(O.Q.L. La Rioja 2017)

Tal como se observa en la figura que compara una reacción catalizada con otra no catalizada en un proceso exotérmico, **la adición de un catalizador**:

- no afecta ni al valor de la entalpía ni de la energía de Gibbs
- no afecta a un sistema en equilibrio
- no modifica el orden total de la reacción
- no altera el rendimiento del proceso

Solo disminuye por igual las energías de activación de las reacciones directa e inversa lo que hace que transcurran en menos tiempo y que **aumenta la velocidad de ambas reacciones**.



La respuesta correcta es la **d**.

1.14. La ecuación de velocidad correspondiente a la reacción de formación de agua, a partir de hidrógeno y oxígeno, viene dada por la expresión:

$$v = k [\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]$$

Las unidades de k deben ser:

- a) $\text{mol}^2 \text{dm}^{-6} \text{s}^{-1}$
- b) $\text{mol}^{-3} \text{dm}^2 \text{s}$
- c) $\text{mol}^{-2} \text{dm}^6 \text{s}^{-1}$
- d) $\text{mol} \text{dm}^{-3} \text{s}^{-1}$

(O.Q.L. Murcia 2000)

La expresión de la constante de velocidad y sus unidades son:

$$k = \frac{v}{[\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]} \quad \text{y las unidades son} \quad \frac{\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}}{(\text{mol dm}^{-3})^3} = \text{mol}^{-2} \text{dm}^6 \text{s}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.15. La velocidad de una reacción química se debe expresar en:

- a) s mol^{-1}
- b) $\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
- c) $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
- d) $\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$
- e) Las unidades dependen del orden total de la reacción.
- f) Las unidades dependen de la energía de activación.

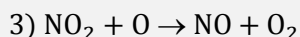
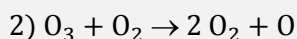
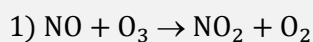
(O.Q.L. Murcia 2000) (O.Q.L. La Rioja 2005) (O.Q.L. La Rioja 2007)

La velocidad de una reacción se define como:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} \quad \text{y las unidades son} \quad \frac{\text{mol L}^{-1}}{\text{s}} = \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.16. El mecanismo propuesto para la descomposición del ozono mediante óxido nítrico es:



Se puede afirmar que:

a) La ecuación de velocidad será, $v = k [\text{NO}] [\text{O}_3]$.

b) El mecanismo es imposible.

c) El NO actúa como catalizador.

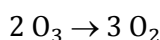
d) La etapa determinante de la velocidad es la 3.

(O.Q.L. Asturias 2000) (O.Q.L. Asturias 2004) (O.Q.L. Asturias 2005)

a) Falso. Sin datos cinéticos no se puede determinar cuál es la ecuación de velocidad.

b) Falso. El mecanismo propuesto es correcto.

c) **Verdadero.** Sumando las ecuaciones dadas se obtiene la ecuación química correspondiente a la reacción global es:



Como se observa, el NO es una sustancia que no aparece en esta ecuación, lo que quiere decir que ni se consume ni se forma en la misma, por tanto, no se trata ni de un reactivo ni de un producto, sino que **se comporta como un catalizador**.

d) Falso. Sin conocer las constantes de velocidad no se puede determinar cuál es la etapa determinante.

La respuesta correcta es la c.

1.17. En una reacción $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$, con una ecuación de velocidad:

$$v = k [\text{A}]^{1/2} [\text{B}]$$

indique cuál de las siguientes proposiciones es falsa:

a) Si la concentración de B se reduce a la mitad la velocidad se reduce a la mitad.

b) Si las concentraciones de A y B se duplican la velocidad no se modifica.

c) El orden de reacción es 1,5.

d) El orden de reacción respecto a A es 0,5.

(O.Q.L. Asturias 2000) (O.Q.L. Asturias 2002) (O.Q.L. Castilla y León 2003) (O.Q.L. Asturias 2005)

a) Verdadero. La ecuación de velocidad es:

$$v_1 = k [\text{A}]^{1/2} [\text{B}]$$

La ecuación de velocidad si $[\text{B}] = [\text{B}]/2$ y $[\text{A}]$ se mantiene constante es:

$$v_2 = k [\text{A}]^{1/2} [\text{B}]/2$$

Relacionando ambas velocidades:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k [\text{A}]^{1/2} [\text{B}]/2}{k [\text{A}]^{1/2} [\text{B}]} = \frac{1}{2}$$

Al reducir la concentración de B a la mitad, la velocidad se reduce a la mitad.

b) **Falso.** La ecuación de velocidad es:

$$v_1 = k [\text{A}]^{1/2} [\text{B}]$$

La ecuación de velocidad si $[\text{A}] = [2\text{A}]$ y $[\text{B}] = [2\text{B}]$ es:

$$v_2 = k [2A]^{1/2} [2B]$$

Relacionando ambas velocidades:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k [2A]^{1/2} [2B]}{k [A]^{1/2} [B]} = 2\sqrt{2}$$

Al duplicar las concentraciones de A y B, la velocidad no se mantiene constante.

c) Verdadero. Para una reacción cuya ecuación de velocidad es, $v = k [A]^a [B]^b$, su orden de reacción global es $(a + b)$. En este caso se tiene que, $(0,5 + 1) = 1,5$.

d) Verdadero. Para una reacción cuya ecuación de velocidad es, $v = k [A]^a [B]^b$, su orden de reacción respecto al reactivo A es a . En este caso se tiene que, $a = 0,5$.

La respuesta correcta es la **b**.

1.18. Señale la proposición correcta:

- a) A 25 °C y 1 atm, la energía cinética media de las moléculas de H₂ es mayor que la de las moléculas de N₂.
- b) La energía de activación de una reacción es independiente de la temperatura.
- c) El orden de reacción no puede ser cero.
- d) Un catalizador modifica el estado de equilibrio de una reacción aumentando el rendimiento de los productos.
- e) Conociendo la constante de velocidad de una reacción a dos temperaturas, se puede calcular la entalpía de dicha reacción.
- f) La suma de los exponentes a los que se elevan todas las concentraciones de las sustancias que participan en la ecuación de velocidad de una reacción se denomina mecanismo de la reacción.

(O.Q.N. Barcelona 2001) (O.Q.N. Valencia 2011)

a) Falso. De acuerdo con la teoría cinético-molecular de Boltzmann, como ambos gases están a la misma temperatura tienen la misma energía cinética media:

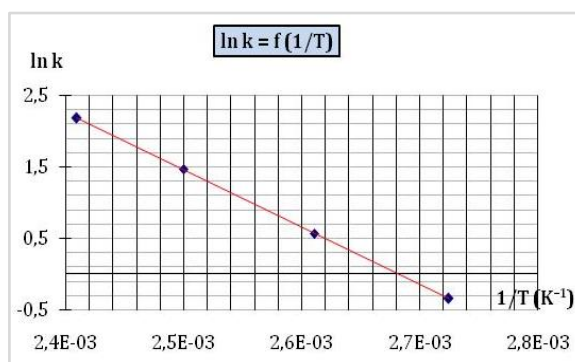
$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} kT \quad \text{siendo } k \text{ la constante de Boltzmann}$$

b) **Verdadero**. Tal como se muestra en la expresión de Arrhenius (1889):

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

la energía de activación, E_A , y el factor preexponencial o de frecuencia, k_0 , son constantes específicas de cada reacción y no dependen de la temperatura.

Si se representa gráficamente $\ln k$ frente a $1/T$ se obtiene una recta cuya pendiente es $-E_A/R$ y cuya ordenada en el origen es $\ln k_0$.



c) Falso. Sea, por ejemplo, la reacción, $A + B + C \rightarrow \text{Productos}$, cuya ecuación de velocidad es:

$$\text{velocidad} = k [A]^a [B]^b [C]^c$$

en la que el orden de una reacción es igual a la suma $(a + b + c)$ que sí puede ser 0.

En una reacción más simple, $A \rightarrow \text{Productos}$, la ecuación de velocidad es:

$$v = k [A]^a$$

si la reacción es de orden cero ($a = 0$), se cumple que:

$$v = k$$

En este caso la velocidad de la reacción permanece constante a lo largo de toda la reacción.

d) Falso. Un catalizador no actúa sobre el estado de equilibrio de una reacción, su misión es disminuir la energía de activación de las reacciones directa e inversa haciendo que se consiga el equilibrio en menos tiempo, por tanto, no aumenta el rendimiento de los productos.

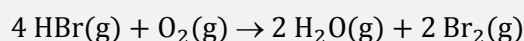
e) Falso. De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (1889), conociendo las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas diferentes, se puede obtener su energía de activación, no su entalpía.

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

f) Falso. El mecanismo de una reacción es el conjunto de reacciones que hacen que los reactivos se transformen en productos.

La respuesta correcta es la **b**.

1.19. Para la siguiente reacción:



- a) Las unidades de la constante de velocidad no dependen de la ecuación de velocidad.
- b) El orden total de reacción puede pronosticarse a partir de la ecuación estequiométrica anterior.
- c) La velocidad de formación de agua es la mitad de la velocidad de desaparición de HBr.
- d) La velocidad de formación de agua es igual a la velocidad de desaparición de HBr.
- e) Las unidades de la velocidad de reacción son $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$.
- f) Las unidades de la velocidad de reacción son $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$.
- g) La velocidad de reacción es muy elevada ya que se trata de una reacción en fase gaseosa.

(O.Q.N. Barcelona 2001) (O.Q.L. Asturias 2009) (O.Q.N. Sevilla 2010) (O.Q.L. Cantabria 2016)

a) Falso. La ecuación de velocidad correspondiente a esta reacción es:

$$v = k [\text{HBr}]^a [\text{O}_2]^b$$

La constante de velocidad, k , es:

$$k = \frac{v}{[\text{HBr}]^a [\text{O}_2]^b}$$

Teniendo en cuenta que las unidades de la velocidad son, $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ y las de las concentraciones de los reactivos, mol L^{-1} , las unidades de k son:

$$k = \frac{\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}}{(\text{mol L}^{-1})^a (\text{mol L}^{-1})^b} = \text{mol}^{(1-a-b)} \text{L}^{(a+b-1)} \text{s}^{-1}$$

Como se observa, las unidades de k dependen de los valores de a y b , que a su vez son específicos de cada reacción.

b) Falso. El orden total de la reacción no se obtiene a partir de la estequiometría de la reacción, se obtiene de la ecuación de velocidad correspondiente a la reacción:

$$v = k [\text{HBr}]^a [\text{O}_2]^b \quad \text{siendo el orden total} = (a + b)$$

c) **Verdadero**. Relacionando las velocidades de desaparición del HBr y de formación del H₂O se obtiene que:

$$\left. \begin{array}{l} v = \frac{1}{4} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} \\ v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} \end{array} \right\} \rightarrow \frac{\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}}{\frac{d[\text{HBr}]}{dt}} = \frac{2v}{4v} \rightarrow \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt}$$

d) Falso. Según se ha visto en la propuesta anterior.

e) Falso. La velocidad de una reacción se define como la cantidad de sustancia formada o transformada por unidad de tiempo y sus unidades son $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$.

f) **Verdadero**. Según se ha visto en la propuesta anterior.

g) Falso. El que la velocidad de una reacción sea elevada depende cual sea el orden magnitud de la constante de velocidad, no depende del estado de agregación de las especies reaccionantes.

Las respuestas correctas son **c y f**.

1.20. En una reacción química, en la que k es la constante cinética y K la constante termodinámica, al aumentar la temperatura, siempre tiene que ocurrir que:

- Aumentan k y K .
- Disminuyen k y K .
- En algunas reacciones K aumenta y en otras disminuye, pero k siempre aumenta.
- En algunas reacciones k aumenta y en otras disminuye, pero K siempre aumenta.
- La energía de activación aumenta.

(O.Q.N. Barcelona 2001) (O.Q.L. La Rioja 2013)

a-b-d) Falso. Al aumentar la temperatura, la constante cinética, k , siempre aumenta, mientras que la constante termodinámica, K , puede aumentar o disminuir según que la reacción sea endotérmica o exotérmica.

c) **Verdadero**. Al aumentar la temperatura la constante cinética, k , siempre aumenta, mientras que la constante termodinámica, K , puede aumentar o disminuir según que la reacción sea endotérmica o exotérmica.

e) Falso. Tal como se muestra en la expresión de Arrhenius (1889):

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

la energía de activación, E_A , y el factor preexponencial o de frecuencia, k_0 , son constantes específicas de cada reacción y no dependen de la temperatura.

Si se representa gráficamente $\ln k$ frente a $1/T$ se obtiene una recta cuya pendiente es $-E_A/R$ y cuya ordenada en el origen es $\ln k_0$.

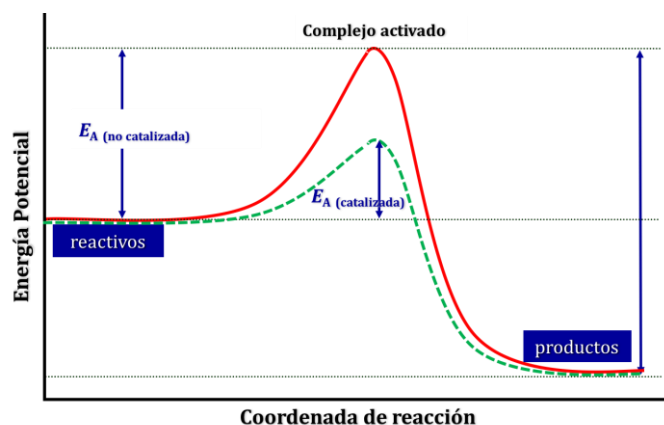
La respuesta correcta es la **c**.

1.21. La energía de activación de una reacción química puede disminuirse:

- Aumentando la temperatura a la que tiene lugar la reacción.
- Aumentando la concentración de uno o de todos los reactivos.
- Introduciendo un catalizador en el sistema en reacción.
- Comprimiendo el sistema en reacción.

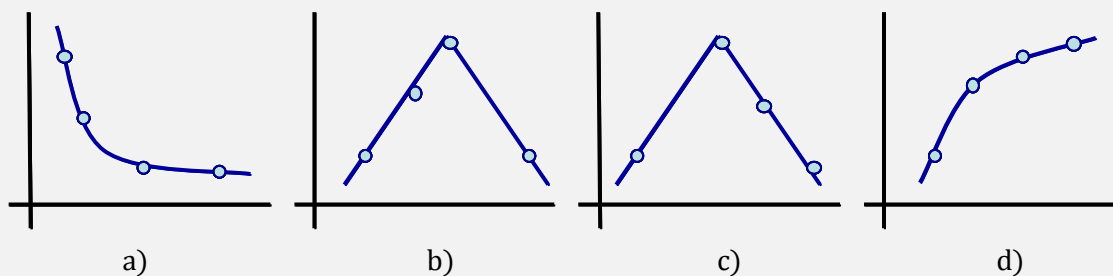
(O.Q.L. Murcia 2001)

Tal como se observa en la figura que compara una reacción catalizada con otra no catalizada, la adición de un catalizador disminuye la energía de activación de la reacción.



La respuesta correcta es la c.

1.22. ¿Cuál de las siguientes gráficas podría llevar rotulado en el eje X: tiempo, y en el eje Y: masa de reactante, en una reacción de primer orden?



(O.Q.L. Murcia 2001)

La ecuación que la relaciona la cantidad de reactante con el tiempo en una reacción de primer orden es:

$$A = A_0 e^{-kt}$$

Se trata de una ecuación exponencial cuya representación gráfica se corresponde con la [figura a](#).

La respuesta correcta es la a.

1.23. La velocidad de una reacción se cuadruplica cuando la concentración de un reactivo se duplica. ¿Cuál es el orden de reacción respecto de este reactivo?

- a) 1
- b) 2
- c) 3
- d) 4

(O.Q.L. Murcia 2001)

Suponiendo la reacción $A \rightarrow P$, la ecuación de velocidad es:

$$v_1 = k [A]^n$$

Si se duplica la concentración:

$$v_2 = k [2A]^n$$

Relacionando ambas velocidades:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k [2A]^n}{k [A]^n} = 4 \quad \rightarrow \quad 2n = 4 \quad \rightarrow \quad n = 2$$

Se trata de una reacción de **orden 2**.

La respuesta correcta es la **b**.

1.24. La teoría de los choques para las reacciones químicas establece que:

- En cada choque molecular tiene lugar una reacción química.
- Solo se producen choques energéticos.
- Las velocidades de reacción son del orden de las velocidades moleculares.
- La velocidad es directamente proporcional al número de choques por segundo.

(O.Q.L. Castilla y León 2001)

La teoría de los choques dice que solo los choques que tengan la suficiente energía y orientación favorable dan lugar a la formación de productos.

La respuesta correcta es la **b**.

1.25. La teoría de los choques expresa algunas veces la velocidad de reacción, v , de la forma siguiente:

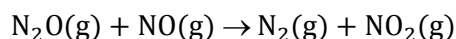
$$v = p Z e^{-E_A/RT}$$

siendo Z la frecuencia de los choques, la exponencial la probabilidad de que la energía de un choque sea igual o mayor que E_A y el factor estérico p proporciona una explicación de:

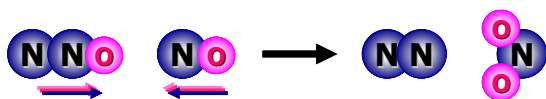
- Los choques moleculares.
- Los choques con energía insuficiente.
- Los choques con energía suficiente.
- Los choques con orientación favorable.

(O.Q.L. Castilla y León 2001)

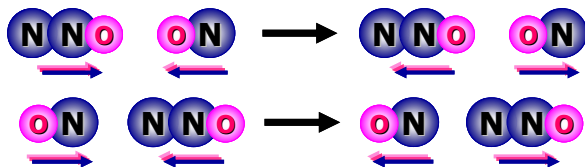
El factor estérico p indica que solo los choques con orientación favorable dan lugar a la formación de productos. Por ejemplo, en la reacción:



Los choques con orientación favorable son:



Los choques con orientación desfavorable son:



La respuesta correcta es la **d**.

1.26. La velocidad de una determinada reacción aumenta en un factor de cinco cuando la temperatura asciende desde 5,0 °C hasta 27,0 °C. ¿Cuál es la energía de activación de la reacción?

- 6,10 kJ mol⁻¹
- 18,9 kJ mol⁻¹
- 50,7 kJ mol⁻¹
- 157 kJ mol⁻¹
- 15,7 kJ mol⁻¹

(O.Q.N. Oviedo 2002) (O.Q.L. La Rioja 2013)

La constante de velocidad es proporcional a la velocidad de reacción, por lo tanto, la relación entre velocidades es la misma que la relación entre constantes de velocidad, 5/1.

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (1889), conociendo las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas diferentes, se puede obtener su energía de activación:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

El valor de la energía de activación es:

$$\ln 5 = \frac{E_A}{8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{(5,0 + 273,15) \text{ K}} - \frac{1}{(27,0 + 273,15) \text{ K}} \right)$$

Se obtiene, $E_A = 50,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

La respuesta correcta es la c.

1.27. En una reacción química endotérmica se cumple que la:

- Velocidad de reacción no se ve afectada por la temperatura.
- Energía de activación de la reacción inversa es menor que la de la reacción directa.
- Energía de activación de la reacción inversa es mayor que la de la reacción directa.
- Energía de activación de la reacción directa aumenta cuanto más endotérmica es la reacción.
- La energía de activación en ambas será la misma.
- No se tiene información para afirmar nada respecto a la relación entre sus energías de activación.

(O.Q.L. Murcia 2002) (O.Q.L. Galicia 2016)

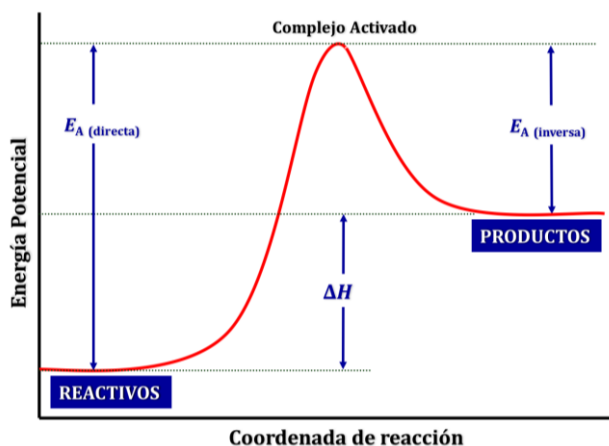
a) Falso. De acuerdo con la expresión de Arrhenius (1889):

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

al aumentar la temperatura, aumenta la constante de velocidad y, por consiguiente, la velocidad de la reacción indistintamente de que la reacción sea exotérmica o endotérmica.

$$v = k [A]^a$$

b) **Verdadero.** Como se observa en la figura correspondiente al diagrama energético de una reacción endotérmica, $E_{A(\text{directa})} > E_{A(\text{inversa})}$.



c) Falso. Como se ha justificado en el apartado anterior.

d) Falso. Como se observa en la figura, $\Delta H = E_{A(\text{directa})} - E_{A(\text{inversa})}$.

e-f) Falso. Según se comprueba con el diagrama energético.

La respuesta correcta es la **b**.

1.28. En una reacción en la que intervienen dos reactivos, la velocidad de reacción se hizo el doble cuando la concentración de uno de los reactivos se hizo el doble y el otro se mantuvo constante. En otra experiencia similar, la velocidad de reacción se multiplicó por un factor de 9 cuando la concentración del segundo de los reactivos se triplicó, manteniendo constante la concentración del primero. ¿Cuál es el orden de la reacción?

- a) 2
- b) 3
- c) 5
- d) 6

(O.Q.L. Murcia 2002)

Suponiendo la reacción, $a A + b B \rightarrow P$, la ecuación de velocidad es:

$$v_1 = k [A]^a [B]^b = 1$$

Si se duplica la concentración de A:

$$v_2 = k [2A]^a [B]^b = 2$$

Si se triplica la concentración de B:

$$v_3 = k [A]^a [3B]^b = 9$$

Relacionando las velocidades de las distintas experiencias se obtienen los órdenes parciales:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k [2A]^a [B]^b}{k [A]^a [B]^b} = 2 \quad \rightarrow \quad 2^a = 2 \quad \rightarrow \quad a = 1$$

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{k [A]^a [3B]^b}{k [A]^a [B]^b} = 9 \quad \rightarrow \quad 3^b = 9 \quad \rightarrow \quad b = 2$$

El orden total de la reacción es, $(a + b) = (2 + 1) = 3$.

La respuesta correcta es la **b**.

1.29. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones sobre catalizadores es incorrecta?

- a) Los catalizadores son generalmente específicos.
- b) Los catalizadores no afectan al equilibrio.
- c) Hay muchas sustancias que pueden envenenar los catalizadores.
- d) Para conseguir un aumento apreciable de la velocidad de reacción hay que añadir mucho catalizador.

(O.Q.L. Murcia 2002)

a) Verdadero. Los catalizadores son específicos de cada reacción. Por ejemplo, la síntesis de NH_3 está catalizada por Fe_2O_3 ; el níquel Raney cataliza la hidrogenación de aceites vegetales; platino y paladio se usan como catalizadores en la destrucción de compuestos orgánicos volátiles (COV) en las incineradoras y las enzimas son biocatalizadores que catalizan reacciones en los organismos vivos.

b) Verdadero. Los catalizadores no afectan al equilibrio ya que disminuyen por igual las energías de activación de las reacciones directa e inversa.

c) Verdadero. Por ejemplo, en la obtención de NH_3 , la pureza del N_2 y H_2 gaseosos influyen en el envenenamiento del catalizador Fe_2O_3 y la presencia de silicio, fósforo, arsénico, u otros metales pesados en las corrientes de desecho de COV producen el envenenamiento del catalizador de platino.

d) **Falso**. Los catalizadores actúan en pequeñas cantidades y se recuperan íntegros al final de la reacción.

La respuesta correcta es la **d**.

1.30. En una reacción que se desarrolla en varias etapas, ¿cuál es la etapa que limita la velocidad de la reacción?

- a) La primera.
- b) La última.
- c) La más rápida.
- d) La más lenta.

(O.Q.L. Murcia 2002)

En un mecanismo de reacción, **la etapa que determina la velocidad del proceso es la más lenta**.

La respuesta correcta es la **d**.

1.31. En toda reacción química se cumple que:

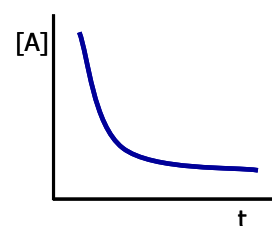
- a) La velocidad de reacción suele disminuir con el transcurso del tiempo, al ir disminuyendo la concentración del o de los reactivos.
- b) La constante de velocidad suele disminuir con el transcurso del tiempo, al ir disminuyendo la concentración del o de los reactivos.
- c) El orden de reacción depende tanto del número de reactivos como de los coeficientes estequiométricos de estos.
- d) La variación de entalpía asociada a una reacción de orden 2 es superior a la variación de entalpía asociada a una reacción de orden 1.

(O.Q.L. Murcia 2002)

a) **Verdadero**. La velocidad de una reacción se define como:

$$v = -\frac{1}{\nu} \frac{d[A]}{dt}$$

Al disminuir la concentración del reactivo con el transcurso del tiempo, la velocidad se hace menor. La figura muestra la variación de la concentración de los reactivos frente al tiempo representada gráficamente se obtiene:

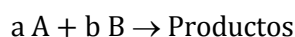


b) **Falso**. De acuerdo con la expresión de Arrhenius (1889):

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

la constante de velocidad de una reacción solo depende de la temperatura.

c) **Falso**. En una reacción que transcurra en una etapa elemental, como por ejemplo:



solo entonces, los coeficientes estequiométricos coinciden con los órdenes de reacción respecto de cada uno de los reactivos.

La ecuación de velocidad correspondiente a la reacción es:

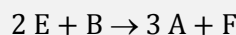
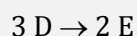
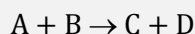
$$v = k [A]^a [B]^b$$

donde a y b son los órdenes de reacción respecto a cada uno de los reactivos. El orden total de la reacción es $(a + b)$.

d) **Falso**. No existe ninguna relación entre el orden de una reacción y su variación de entalpía.

La respuesta correcta es la **a**.

1.32. Para una determinada reacción química se propone el siguiente mecanismo:

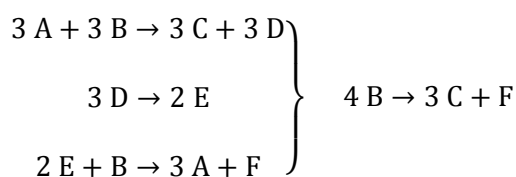


a la vista del mismo, se puede asegurar que:

- A y B son reactivos, F es el único producto y C, D y E son especies intermedias.
- D y E son catalizadores, A y B son reactivos y F es el único producto.
- B es el único reactivo, A es un catalizador y los productos son C y F.
- B es el único reactivo y los productos son A, C, E y F.

(O.Q.L. Asturias 2002) (O.Q.L. Murcia 2006) (O.Q.L. Castilla y León 2017)

Reescribiendo las ecuaciones químicas del proceso y sumándolas se obtiene la ecuación química correspondiente a la reacción global:



De las reacciones parciales y de la reacción global, se deduce que:

- B es el único reactivo
- C y F son los productos
- A es un catalizador ya que se recupera íntegramente al final de la reacción

D y E son productos intermedios.

La respuesta correcta es la **c**.

1.33. En la reacción de combustión del carbón, este debe calentarse previamente, ¿por qué?

- La reacción de combustión es endotérmica.
- El número de moléculas que pueden sobrepasar la barrera de activación es mayor.
- La reacción de combustión es exotérmica.
- La reacción a temperatura ambiente no es espontánea.

(O.Q.L. Castilla y León 2002)

En la reacción de combustión, con el calentamiento previo de las moléculas de oxígeno y de los átomos de carbono se consigue que más partículas consigan la suficiente energía para superar la energía de activación del proceso que las convierta en dióxido de carbono.

La respuesta correcta es la **b**.

1.34. En una reacción cuya $\Delta H = 15$ kJ tiene una energía de activación de 70 kJ. Si se introduce un catalizador la energía de activación baja a 40 kJ. ¿Cuánto vale ΔH para la reacción catalizada?

- 15 kJ
- 15 kJ
- 45 kJ
- 45 kJ
- 50 kJ
- 50 kJ

(O.Q.L. Castilla y León 2002) (O.Q.L. Asturias 2005) (O.Q.L. Castilla y León 2013)

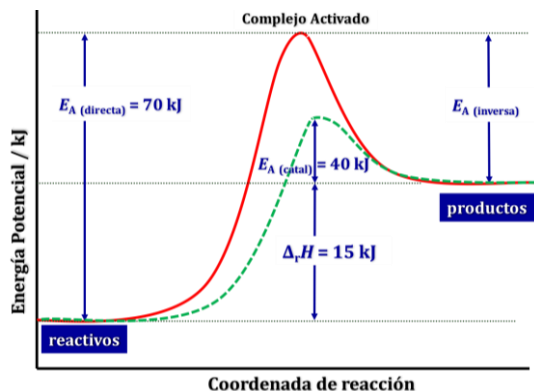
Como se observa en la figura, la adición de un catalizador a la reacción disminuye por igual las energías de activación de las reacciones directa e inversa.

De la figura se deduce que:

$$\Delta H = E_{A(\text{directa})} - E_{A(\text{inversa})} = 15 \text{ kJ}$$

Si las energías de activación de ambas reacciones descendieran lo mismo, la entalpía de la reacción no varía.

La respuesta correcta es la **b**.

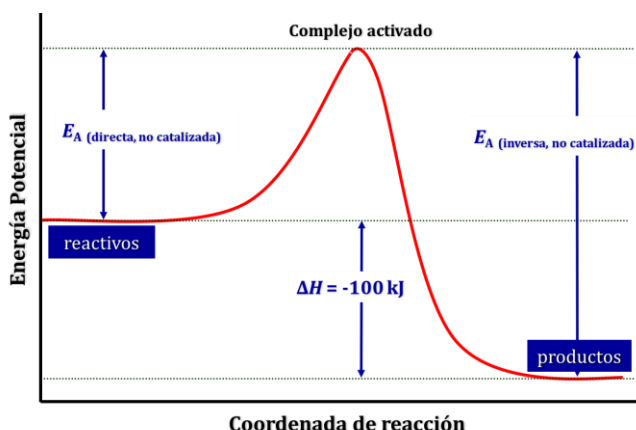


1.35. Para una determinada reacción, $\Delta H = -100 \text{ J mol}^{-1}$. Su energía de activación:

- a) Debe ser igual y del mismo signo que ΔH .
- b) Debe tener un valor positivo, independientemente del valor de ΔH .
- c) Debe ser igual a la del proceso inverso cambiada de signo.
- d) Aumentará con la temperatura, independientemente del valor de ΔH .
- e) Es menor que la energía de activación del proceso inverso.

(O.Q.N. Tarazona 2003)

El diagrama energético correspondiente a un proceso exotérmico es:



a) Falso. La energía de activación representa el máximo de energía requerido para los reactivos se conviertan en productos, por tanto $E_A > 0$ y este es un proceso exotérmico por lo que $\Delta H < 0$. Respecto a su valor absoluto, sí que sería posible que ambas energías fueran idénticas.

b) **Verdadero**. La energía de activación representa el máximo de energía requerido para los reactivos se conviertan en productos, por tanto $E_A > 0$ su valor no depende del valor de ΔH .

c) Falso. Como se observa en la gráfica, la energía de activación de la reacción directa es siempre menor que la energía de activación de la reacción inversa:

$$E_{A(\text{directa})} < E_{A(\text{inversa})}$$

d) Falso. Tal como se muestra en la expresión de Arrhenius (1889):

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

la energía de activación, E_A , y el factor preexponencial o de frecuencia, k_0 , son constantes específicas de cada reacción y no dependen de la temperatura.

e) **Verdadero**. Como se observa en la gráfica, la energía de activación de la reacción directa es siempre menor que la energía de activación de la reacción inversa:

$$E_A (\text{directa}) < E_A (\text{inversa})$$

Las respuestas correctas son **b** y **e**.

1.36. Una reacción de primer orden del tipo: $A \rightarrow \text{Productos}$, tiene una vida media ($t_{1/2}$) de 55,0 min a 25 °C y 6,00 min a 100 °C. ¿Cuál es la energía de activación para esta reacción?

- a) -25,8 kJ mol⁻¹
- b) -38,8 kJ mol⁻¹
- c) 347 kJ mol⁻¹
- d) 25,8 kJ mol⁻¹
- e) 38,8 kJ mol⁻¹

(O.Q.N. Tarazona 2003)

La ecuación que relaciona la constante de velocidad, k , y la vida media, $t_{1/2}$, para una reacción de primer orden es:

$$\ln 2 = k t_{1/2}$$

Las constantes de velocidad a 25 °C y 100 °C son, respectivamente:

$$k_{25\text{ °C}} = \frac{\ln 2}{55,0} = 0,0126 \text{ min}^{-1} \quad k_{100\text{ °C}} = \frac{\ln 2}{6,00} = 0,116 \text{ min}^{-1}$$

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (1889), conociendo las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas diferentes, se puede obtener su energía de activación:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

El valor de la energía de activación es:

$$\ln \left(\frac{0,116 \text{ min}^{-1}}{0,0126 \text{ min}^{-1}} \right) = \frac{E_A}{8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{(25 + 273,15) \text{ K}} - \frac{1}{(100 + 273,15) \text{ K}} \right)$$

Se obtiene, $E_A = 27,4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Ninguna respuesta es correcta.

1.37. La leche fresca se corta aproximadamente en 4 h a 28,0 °C pero tarda 48 h si está en el frigorífico a 5,0 °C. ¿Cuál es la energía de activación para que se corte la leche?

- a) 32,6 kJ
- b) -32,6 kJ
- c) 9,04 kJ
- d) 75,2 kJ
- e) -75,2 kJ

(O.Q.N. Tarazona 2003)

La constante de velocidad es proporcional a la velocidad de reacción, y esta a su vez es inversamente proporcional al tiempo, por lo tanto, la relación entre las constantes de velocidad es la relación inversa entre los tiempos, $(1/4)/(1/48) = 12$.

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (1889), conociendo las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas diferentes, se puede obtener su energía de activación:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

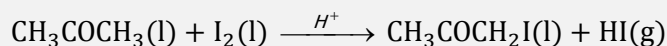
El valor de la energía de activación es:

$$\ln 12 = \frac{E_A}{8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{(5,0 + 273,15) \text{ K}} - \frac{1}{(28,0 + 273,15) \text{ K}} \right)$$

Se obtiene, $E_A = 75,2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

La respuesta correcta es la **d**.

1.38. La propanona reacciona con el yodo en disolución ácida según la ecuación química:



Los datos obtenidos al estudiar la reacción vienen dados en la siguiente tabla:

$[\text{CH}_3\text{COCH}_3], \text{M}$	$[\text{I}_2], \text{M}$	$[\text{H}^+], \text{M}$	velocidad relativa
0,01	0,01	0,01	1
0,02	0,01	0,01	2
0,02	0,02	0,01	2
0,02	0,01	0,02	4

¿Cuál es la ecuación de velocidad para esta reacción?

- a) $v = k [\text{CH}_3\text{COCH}_3] [\text{I}_2]$
 b) $v = k [\text{CH}_3\text{COCH}_3]^2$
 c) $v = k [\text{CH}_3\text{COCH}_3] [\text{I}_2] [\text{H}^+]$
 d) $v = k [\text{CH}_3\text{COCH}_3] [\text{H}^+]$

(O.Q.L. Murcia 2003)

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k [\text{CH}_3\text{COCH}_3]^a [\text{I}_2]^b [\text{H}^+]^c$$

Sustituyendo los valores para cada experimento:

$$v_1 = k (0,01 \text{ M})^a \cdot (0,01 \text{ M})^b \cdot (0,01 \text{ M})^c = 1$$

$$v_2 = k (0,02 \text{ M})^a \cdot (0,01 \text{ M})^b \cdot (0,01 \text{ M})^c = 2$$

$$v_3 = k (0,02 \text{ M})^a \cdot (0,02 \text{ M})^b \cdot (0,01 \text{ M})^c = 2$$

$$v_4 = k (0,02 \text{ M})^a \cdot (0,01 \text{ M})^b \cdot (0,02 \text{ M})^c = 4$$

Relacionando las velocidades se obtienen los órdenes de reacción respecto a cada reactivo.

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k (0,02 \text{ M})^a \cdot (0,01 \text{ M})^b \cdot (0,01 \text{ M})^c}{k (0,01 \text{ M})^a \cdot (0,01 \text{ M})^b \cdot (0,01 \text{ M})^c} = \frac{2}{1} \quad \rightarrow \quad 2^a = 2 \quad \rightarrow \quad a = 1$$

$$\frac{v_4}{v_2} = \frac{k (0,02 \text{ M})^a \cdot (0,01 \text{ M})^b \cdot (0,02 \text{ M})^c}{k (0,02 \text{ M})^a \cdot (0,01 \text{ M})^b \cdot (0,01 \text{ M})^c} = \frac{4}{2} \quad \rightarrow \quad 2^c = 2 \quad \rightarrow \quad c = 1$$

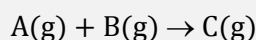
$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{k (0,02 \text{ M})^a \cdot (0,02 \text{ M})^b \cdot (0,01 \text{ M})^c}{k (0,02 \text{ M})^a \cdot (0,01 \text{ M})^b \cdot (0,01 \text{ M})^c} = \frac{2}{2} \quad \rightarrow \quad 2^b = 1 \quad \rightarrow \quad b = 0$$

La ecuación de velocidad de la reacción es:

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

La respuesta correcta es la **d**.

1.39. La ecuación de velocidad correspondiente a la reacción:



viene dada por la expresión, $v = k [A] [B]$.

En dos experiencias distintas, I y II, se han utilizado los mismos moles de gases reaccionantes, pero en I el volumen ocupado por ellos era el doble que en II. ¿Cuál será la relación entre las velocidades de formación de C en una y otra experiencia?

- a) $v_I = v_{II}$
- b) $v_I = 2 v_{II}$
- c) $4 v_I = v_{II}$
- d) $2 v_I = v_{II}$

(O.Q.L. Murcia 2003)

La ecuación de velocidad para la experiencia I es:

$$v_I = k[A][B] = k \left(\frac{n_A}{2V} \right) \left(\frac{n_B}{2V} \right)$$

La ecuación de velocidad para la experiencia II es:

$$v_{II} = k[A][B] = k \left(\frac{n_A}{V} \right) \left(\frac{n_B}{V} \right)$$

Relacionando las velocidades:

$$\frac{v_I}{v_{II}} = \frac{k \left(\frac{n_A}{2V} \right) \cdot \left(\frac{n_B}{2V} \right)}{k \left(\frac{n_A}{V} \right) \cdot \left(\frac{n_B}{V} \right)} = \frac{1}{4} \quad \text{se obtiene} \quad 4v_I = v_{II}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.40. Si el orden de una reacción respecto al componente A es cero, eso quiere decir que:

- a) La velocidad de reacción es independiente de la concentración de A.
- b) La velocidad de reacción es independiente de la temperatura.
- c) La velocidad de reacción no puede determinarse experimentalmente.
- d) La reacción no es apreciable

(O.Q.L. Castilla y León 2003)

La ecuación de velocidad de una reacción de orden cero respecto del componente A es:

$$v = k[A]^0 = k$$

La velocidad de la reacción no depende de [A] y solo depende de k y, esta, según la expresión de Arrhenius (1889), solo depende de la temperatura.

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

La respuesta correcta es la **a**.

1.41. La ecuación de velocidad de la reacción, $A \rightarrow \text{Productos}$, es:

$$v = k[A].$$

Indique cuál de las siguientes afirmaciones no es correcta:

- a) Si se añade un catalizador positivo al medio donde se produce la reacción, sin variar la temperatura, la constante de velocidad, k , no puede aumentar.
- b) La velocidad de reacción y la constante de velocidad pueden ser iguales.
- c) La constante de velocidad no se ve afectada por las concentraciones de A y de los productos.
- d) La constante de velocidad se ve afectada por la temperatura.

(O.Q.L. Madrid 2003) (O.Q.L. La Rioja 2004)

La expresión de Arrhenius (1889) relaciona la constante de velocidad con la energía de activación y la temperatura:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

- a) **Falso**. Si se añade un catalizador disminuye la energía activación de la reacción. De acuerdo con la expresión de Arrhenius si la energía de activación disminuye, la constante k aumenta.
- b) Verdadero. De acuerdo con la ecuación de velocidad, si $[A] = 1 \text{ M}$, se cumple que, $v = k$.
- c) Verdadero. De acuerdo con la expresión de Arrhenius la constante de velocidad solo depende del valor de la energía de activación y de la temperatura.
- d) Verdadero. De acuerdo con la expresión de Arrhenius si la temperatura de la reacción aumenta, la constante k aumenta.

La respuesta correcta es la **a**.

1.42. ¿Cuáles serán las unidades para la constante de velocidad, k , de una reacción de segundo orden, cuya ecuación cinética es:

$$v = k[A]^2$$

si la concentración se expresa en mol L^{-1} y el tiempo en minutos?

- a) $\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$
 b) mol^{-1}
 c) $\text{mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$
 d) $\text{mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ min}$

(O.Q.L. Madrid 2003) (O.Q.L. La Rioja 2004)

Si la ecuación de velocidad correspondiente a una reacción de segundo orden es:

$$v = k[A]^2$$

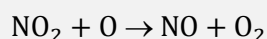
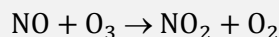
Su constante de velocidad es:

$$k = \frac{v}{[A]^2} \quad \text{y las unidades son} \quad \frac{\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}}{(\text{mol L}^{-1})^2} = \text{mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **c**.

(Cuestión similar a la propuesta en Murcia 1996).

1.43. El O_3 de la atmósfera protege a la tierra de la radiación ultravioleta, que podría ser peligrosa, absorbiéndola y emitiendo de nuevo la energía a una λ diferente. Se ha propuesto el siguiente mecanismo para la destrucción del O_3 debido al NO procedente de los gases de combustión del transporte supersónico:

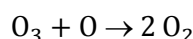


En este esquema el NO es:

- a) Un producto de la reacción total.
 b) Un inhibidor.
 c) Un reactivo de la reacción total.
 d) Un catalizador.
 e) Ninguno de los anteriores.

(O.Q.N. Valencia de D. Juan 2004) (O.Q.L. Castilla y León 2008) (O.Q.L. Cádiz 2008)

La ecuación química correspondiente a la reacción global es:



Como se observa, el NO es una sustancia que no aparece en esta ecuación, lo que quiere decir que ni se consume ni se forma en la misma, por tanto, no se trata ni de un reactivo ni de un producto.

Tampoco se trata de un inhibidor, ya que sin esta sustancia la reacción global no se produce, sin embargo, la presencia de esta sustancia favorece la reacción la reacción de descomposición del O₃, por lo tanto, el NO se comporta como un catalizador.

La respuesta correcta es la **d**.

1.44. En una reacción espontánea:

- La velocidad de reacción aumenta al subir la temperatura.
- La velocidad de reacción disminuye al subir la temperatura.
- La velocidad de reacción no cambia al subir la temperatura.
- La velocidad de reacción es demasiado alta para poder medirla.

(O.Q.L. Murcia 2004)

De acuerdo con la expresión de Arrhenius (1889):

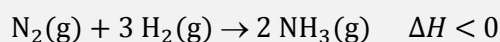
$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

al aumentar la temperatura, aumenta la constante de velocidad, k , y por consiguiente, la velocidad de la reacción:

$$v = k[A]^n$$

La respuesta correcta es la **a**.

1.45. La síntesis del amoníaco:



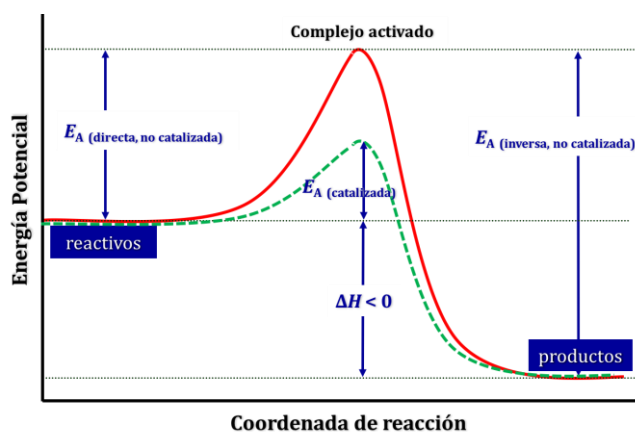
requiere un catalizador para aumentar la velocidad de la reacción porque:

- Rebaja la energía de activación de la reacción directa pero no de la inversa.
- Disminuye la energía de Gibbs del proceso y lo hace más espontáneo y, por tanto, más rápido.
- Se consigue que la reacción sea más exotérmica.
- Rebaja la energía de activación tanto de la reacción directa como de la inversa.
- Ninguna de las anteriores.

(O.Q.L. Murcia 2004) (O.Q.L. Valencia 2013)

La adición de un catalizador no tiene ningún efecto sobre la energía de Gibbs de la reacción. Además, el hecho de que un proceso sea espontáneo no quiere decir que sea rápido.

La figura muestra el diagrama de energía de la reacción catalizada frente a la no catalizada:



En el mismo se observa que **la adición de un catalizador disminuye por igual la energía de activación tanto de la reacción directa como la de la reacción inversa** por lo que no tiene ningún efecto sobre la entalpía de la reacción:

$$\Delta H = E_{A(\text{directa})} - E_{A(\text{inversa})}$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.46. Es habitual encontrar a nuestro alrededor joyas fabricadas con oro. Sin embargo, cuando se coloca oro en polvo finamente dividido en una atmósfera de oxígeno puro se puede llegar a observar como de forma espontánea se produce una llama. Por tanto:

- Se debe tener cuidado con las joyas por si produjeran quemaduras.
- Se puede concluir que la oxidación del oro es un proceso endotérmico.
- La velocidad de reacción aumenta con la superficie de contacto entre reactivos.
- La energía de activación en la oxidación del oro es tremendamente alta.
- La velocidad de reacción de oxidación del oro es independiente de la temperatura.

(O.Q.L. Murcia 2004) (O.Q.L. Murcia 2015)

En el caso de utilizar reactivos cuyo estado de agregación es sólido, **la velocidad de reacción aumenta al aumentar la superficie** específica de los mismos al encontrarse en forma de polvo muy fino.

La respuesta correcta es la **c**.

1.47. Señale la proposición correcta:

- Las unidades de velocidad de una reacción dependen del orden parcial del reactivo respecto del que se expresa la velocidad.
- Las unidades de velocidad de una reacción dependen del orden total de reacción.
- En la ecuación de Arrhenius: $k = A e^{-E_A/RT}$, A es el factor de frecuencia y tiene las mismas unidades de la constante de velocidad.
- Las unidades de la constante de velocidad en una reacción de orden 2 son s^{-1} .

(O.Q.L. Madrid 2004) (O.Q.L. Asturias 2008) (O.Q.L. La Rioja 2013)

a-b) Falso. Las unidades de la velocidad, por definición, son $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$, no dependen ni del orden parcial ni total de la reacción.

c) **Verdadero**. El término $e^{-E_A/RT}$ carece de unidades por tratarse de una exponencial, por lo que **las unidades de k y A son las mismas**.

d) Falso. La ecuación de velocidad correspondiente a una reacción de segundo orden es:

$$v = k[\text{reactivo}]^2$$

La expresión de la constante de velocidad y sus unidades son:

$$k = \frac{v}{[A]^2} \quad \text{y las unidades son} \quad \frac{\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}}{(\text{mol L}^{-1})^2} = \text{mol}^{-1} \text{L min}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.48. ¿Cuál de estas afirmaciones no es correcta?

- Se puede acelerar una reacción aumentando la temperatura.
- Un catalizador puede acelerar una reacción.
- En catálisis heterogénea el catalizador está en una fase de la materia igual que los reactivos y productos.
- Las enzimas presenta actividad catalítica.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2004) (O.Q.L. Castilla-La Mancha 2009)

a) Verdadero. La velocidad de una reacción depende de la constante de velocidad, k :

$$v = k [\text{reactivos}]$$

De acuerdo con la expresión de Arrhenius (1889), la constante de velocidad solo depende de la temperatura:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Por lo tanto, si aumenta la temperatura aumenta la velocidad de la reacción.

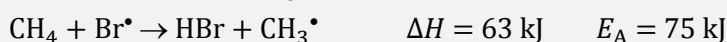
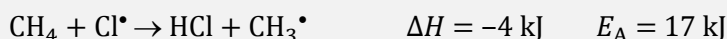
b) Verdadero. Generalmente, los catalizadores aumentan la velocidad de una reacción al disminuir su energía de activación.

c) **Falso**. En la catálisis heterogénea el catalizador tiene **diferente estado de agregación** que las especies reaccionantes.

d) Verdadero. Las enzimas son biocatalizadores.

La respuesta correcta es la **c**.

1.49. Para las siguientes reacciones, se han determinado estos datos a 270 °C:



¿Cómo será la fracción de colisiones efectivas a 270 °C?

- a) Mayor para la segunda reacción.
- b) Igual para ambas reacciones.
- c) Mayor para la primera reacción.
- d) No es posible deducirlo con estos datos.

(O.Q.L. Asturias 2004)

Teniendo en cuenta que ambas reacciones son a la misma temperatura, la mayor fracción de colisiones efectivas (mayor velocidad de reacción) corresponderá a la reacción que tenga mayor constante de velocidad:

$$v = k [\text{reactivos}]$$

Según la expresión de Arrhenius (1889), la constante de velocidad depende de la energía de activación, E_A , que indica la barrera de energía que deben superar los reactivos para convertirse en productos, y del factor preexponencial, k_0 , que está relacionado con la probabilidad de que el choque entre partículas se produzca con energía suficiente y orientación adecuada:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

aunque se dispone de datos de energía de activación, se desconoce el valor del factor preexponencial y **no se dispone de datos experimentales que permitan calcular su valor**.

La respuesta correcta es la **d**.

1.50. La reacción $A + B \rightarrow C + D$, es de segundo orden en A y de orden cero en B, y el valor de k es $0,012 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$. ¿Cuál es la velocidad de esta reacción cuando $[A] = 0,125 \text{ M}$ y $[B] = 0,435 \text{ M}$?

- a) $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M min}^{-1}$
- b) $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ M min}^{-1}$
- c) $1,3 \text{ M min}^{-1}$
- d) $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ M min}^{-1}$
- e) $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M min}^{-1}$

(O.Q.N. Luarca 2005)

La ecuación de velocidad correspondiente a la reacción propuesta es:

$$v = k[A]^2$$

El valor de la velocidad para la concentración dada es:

$$v = (0,012 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}) \cdot (0,125 \text{ M})^2 = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ M min}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.51. En una reacción de segundo orden se puede afirmar:

- A) La suma de los exponentes en la ley de velocidad es igual a 2.
- B) Al menos uno de los exponentes en la ley de velocidad es igual a 2.
- C) La vida media no es constante.
- D) La vida media es constante.
- E) La constante k puede expresarse en $\text{M}^{-2} \text{s}^{-1}$ o $\text{M}^{-2} \text{min}^{-1}$.

- a) A y D
- b) B y D
- c) A, C y E
- d) A y C
- e) B y C

(O.Q.N. Luarca 2005)

A) **Verdadero**. La ecuación de velocidad correspondiente a una reacción de segundo orden es:

$$v = k[A][B] \quad \text{o también} \quad v = k[A]^2$$

La suma de los exponentes de la misma es, $(1 + 1) = (2 + 0) = 2$.

B) Falso. La ecuación de velocidad correspondiente a una reacción de segundo orden es:

$$v = k[A][B] \quad \text{o también} \quad v = k[A]^2$$

Como se observa, en el primer caso ambos exponentes son 1.

C) **Verdadero**. La ecuación de velocidad integrada para una reacción de segundo orden es:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k t$$

La vida media, $t_{1/2}$, se define como el tiempo que tarda la sustancia inicial en reducirse a la mitad:

$$[A] = \frac{[A]_0}{2}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad:

$$\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = k t_{1/2} \quad \text{se obtiene} \quad t_{1/2} = \frac{1}{k [A]_0}$$

Como se observa, $t_{1/2}$ no es constante ya que depende de $[A]_0$.

D) Falso. Tal como se ha demostrado en el apartado anterior.

E) Falso. La expresión de la constante de velocidad en una reacción de segundo orden es:

$$k = \frac{v}{[A]^2} \quad \text{y las unidades son} \quad \frac{\text{M min}^{-1}}{(\text{M})^2} = \text{M}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Estas unidades no coinciden con las propuestas.

La respuesta correcta es la **d**.

1.52. Una reacción $A \rightarrow B$, transcurre al 50 % en 30 minutos. ¿Cuánto tiempo debe pasar desde el inicio de la reacción hasta que transcurre el 75 %, suponiendo que es de primer orden?

- a) 45 min
- b) 75 min
- c) 60 min
- d) Para calcularlo es necesario conocer la constante de reacción.

(O.Q.L. Murcia 2005)

La vida media, $t_{1/2}$, se define como el tiempo que tarda la sustancia inicial en reducirse a la mitad:

$$[A] = \frac{[A]_0}{2}$$

La ecuación de velocidad integrada para una reacción de primer orden es:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k t$$

El valor de la constante de velocidad es:

$$\ln \frac{[A]_0/2}{[A]_0} = -k t_{1/2} \quad \rightarrow \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{30 \text{ min}} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Cuando la reacción ha transcurrido al 75 %, se tiene que $[A] = 0,25 \cdot [A]_0$ y el tiempo empleado es:

$$t = \frac{\ln([A]_0/0,25 \cdot [A]_0)}{2,3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}} = 60 \text{ min}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.53. La velocidad inicial de la reacción $2 A + B \rightarrow C$ es ocho veces la constante de velocidad cuando $[A] = 2 \text{ M}$ y $[B] = 4 \text{ M}$. ¿Cuál será la velocidad cuando la concentración de C sea 0,2 M si la concentración inicial de cada uno de los reactivos era 1 M?

- a) $v = 3 k$
- b) $v = 0,5 k$
- c) $v = 2 k$
- d) $v = 8 k$

(O.Q.L. Asturias 2005)

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k[A]^a[B]^b$$

Sustituyendo para los valores dados se obtienen los órdenes parciales respecto a los reactivos A y B:

$$8k = k (2)^a (4)^b \quad \rightarrow \quad 3 = a + 2b \quad \rightarrow \quad a = b = 1$$

Los valores de $[A]$ y $[B]$ cuando $[C] = 0,2 \text{ M}$ son, respectivamente:

$$0,2 \text{ mol C} \cdot \frac{2 \text{ mol A}}{1 \text{ mol C}} = 0,4 \text{ mol A} \quad \rightarrow \quad [A] = (1 - 0,4) \text{ M} = 0,6 \text{ M}$$

$$0,2 \text{ mol C} \cdot \frac{1 \text{ mol B}}{1 \text{ mol C}} = 0,2 \text{ mol B} \quad \rightarrow \quad [B] = (1 - 0,2) \text{ M} = 0,8 \text{ M}$$

La velocidad en estas condiciones es:

$$v = k(0,6) \cdot (0,8) = 0,5 k$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.54. De las siguientes afirmaciones:

- i) La energía de activación es la mínima energía para que reaccionen las moléculas.
- ii) Las reacciones con pequeña energía de activación tienen lugar fácilmente.
- iii) Las reacciones con alta energía de activación tienen lugar fácilmente.

Son correctas:

- a) i y iii
- b) Solo i
- c) Ninguna
- d) i y ii

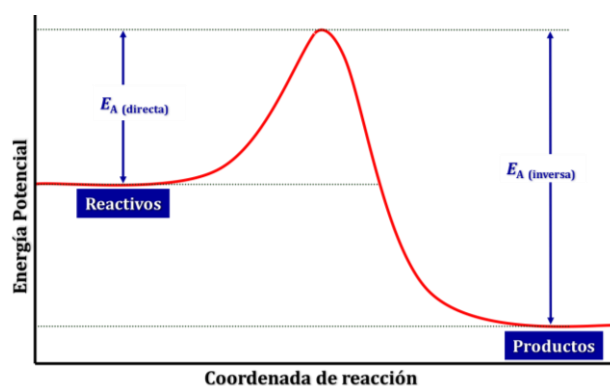
(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2005)

i) **Verdadero**. Como se observa en la figura, la energía de activación representa la barrera de energía de deben superar los reactivos para convertirse en productos.

ii) **Verdadero**. Si, $E_A(\text{directa})$ es baja, es fácil que los reactivos se transformen en productos.

iii) Falso. Si, $E_A(\text{directa})$ es alta, es difícil que los reactivos se transformen en productos.

La respuesta correcta es la **d**.

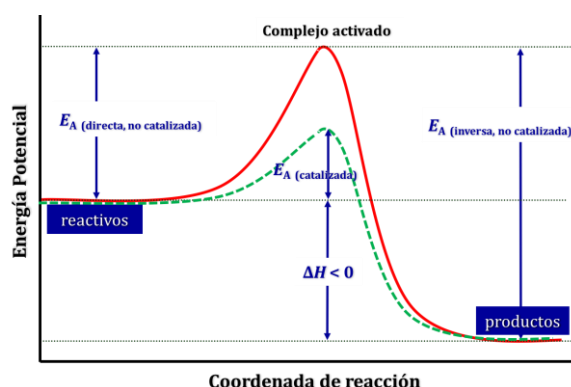


1.55. En una reacción química la presencia de un catalizador afecta a:

- a) Entalpía, energía de Gibbs y energía de activación.
- b) Entalpía y energía de activación.
- c) Energía de Gibbs y energía de activación.
- d) Energía de activación.

(O.Q.L. Castilla y León 2005)

Como se observa en la figura, **la adición de un catalizador disminuye por igual las energías de activación de las reacciones directa e inversa**.



De la figura se deduce que si las energías de activación de ambas reacciones descienden lo mismo, la entalpía de la reacción permanece constante:

$$\Delta H = E_A(\text{directa}) - E_A(\text{inversa})$$

La energía de Gibbs no tiene relación directa con la energía de activación.

La respuesta correcta es la **d**.

1.56. Para la reacción $A \rightarrow \text{Productos}$, se obtiene los siguientes datos:

$$[A] = 1,512 \text{ mol L}^{-1} \quad t = 0 \text{ min}$$

$$[A] = 1,490 \text{ mol L}^{-1} \quad t = 1,0 \text{ min}$$

$$[A] = 1,469 \text{ mol L}^{-1} \quad t = 2,0 \text{ min}$$

¿Cuál es la velocidad inicial de la reacción en este experimento?

- a) $0,40 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$
- b) $0,022 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$
- c) $0,089 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$
- d) $9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$
- e) $0,011 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$

(O.Q.L. Madrid 2005) (O.Q.L. La Rioja 2005) (O.Q.N. Sevilla 2010) (O.Q.L. Madrid 2011) (O.Q.L. Valencia 2015)

La velocidad inicial se calcula mediante la expresión:

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

Se obtienen los siguientes valores para la velocidad inicial:

$$\left. \begin{aligned} v &= -\frac{(1,490 - 1,512) \text{ mol L}^{-1}}{(1,0 - 0,0) \text{ min}} = 0,022 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1} \\ v &= -\frac{(1,469 - 1,512) \text{ mol L}^{-1}}{(2,0 - 0,0) \text{ min}} = 0,022 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1} \\ v &= -\frac{(1,469 - 1,490) \text{ mol L}^{-1}}{(2,0 - 1,0) \text{ min}} = 0,021 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1} \end{aligned} \right\} \rightarrow v = 0,022 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.57. La vida media de una reacción de segundo orden es de 25,0 s cuando la concentración inicial de reactivo es 0,500 M. ¿Cuál es la constante de velocidad de esta reacción?

- a) $3,22 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- b) $8,00 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
- c) $8,00 \cdot 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- d) $2,77 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
- e) $2,77 \cdot 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

(O.Q.N. Vigo 2006)

La ecuación de velocidad integrada para una reacción de segundo orden es:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k t$$

La vida media, $t_{1/2}$, se define como el tiempo que tarda la sustancia inicial en reducirse a la mitad:

$$[A] = \frac{[A]_0}{2}$$

Sustituyendo en la ecuación:

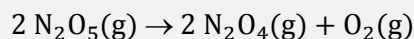
$$\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = k t_{1/2} \quad \rightarrow \quad k = \frac{1}{t_{1/2} [A]_0}$$

El valor de la constante de velocidad es:

$$k = \frac{1}{(25,0 \text{ s}) \cdot (0,500 \text{ mol L}^{-1})} = 8,00 \cdot 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.58. La reacción:



obedece a la ley de velocidad: $\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]/\Delta t = 6,21 \cdot 10^{-4} [\text{N}_2\text{O}_5]$. Si la concentración inicial de N_2O_5 es 0,500 M, ¿cuánto tiempo tardará en disminuir hasta el 30,0 % de la cantidad inicial?

- a) 5 430 s
- b) 5 647 s
- c) 1 939 s
- d) 3 877 s
- e) 4 354 s

(O.Q.N. Vigo 2006)

Se trata de una reacción de primer orden y la ecuación de velocidad integrada para la misma es:

$$\ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]_0} = -k t$$

El tiempo que debe transcurrir para que $[\text{N}_2\text{O}_5] = 0,300 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]_0 = 0,150 \text{ M}$

$$t = \frac{\ln \left(\frac{0,500 \text{ M}}{0,150 \text{ M}} \right)}{6,21 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}} = 1,94 \cdot 10^3 \text{ s}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.59. Hace mucho tiempo que se quema la madera para calentarse. Sin embargo, si se quiere disponer de este calor, el paso previo es encender el fuego. Esto es debido a que a temperatura ambiente:

- a) Las moléculas no pueden superar la energía de activación.
- b) La reacción no es espontánea.
- c) La reacción es espontánea.
- d) La madera utilizada no está seca.

(O.Q.L. Murcia 2006)

Suponiendo que la madera es celulosa, a temperatura ambiente, las moléculas de celulosa y de oxígeno **no tienen la suficiente energía para superar la energía de activación del proceso** que las convierta en dióxido de carbono y agua.

La respuesta correcta es la **a**.

1.60. Una vez encendido el fuego, la madera se quema hasta que se agota. Esto debe indicar que:

- a) El valor de ΔG pasa de positivo a negativo una vez iniciado el proceso.
- b) Al aumentar la temperatura cambia la velocidad de reacción.
- c) Al ser una reacción exotérmica cambia la energía de activación.
- d) La madera es de pino resinero.

(O.Q.L. Murcia 2006)

En la reacción de combustión de la madera se desprende calor, se trata de un proceso exotérmico. Este calor hace **aumentar la temperatura** del proceso por lo que de acuerdo con expresión de Arrhenius (1889), **aumenta** la constante de velocidad de la reacción, k :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

y por consiguiente, **la velocidad de la reacción**:

$$v = k[A]^n$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.61. Muchos de los modernos pegamentos de acción rápida y gran fortaleza se basan en la reacción de polimerización del cianoacrilato. Esta reacción es exotérmica y el vapor de agua de la atmósfera actúa como catalizador. Por tanto:

- En ausencia de vapor de agua ΔG de la reacción es positivo.
- Cuando se produzca la reacción se va a consumir agua.
- Cuando se produzca la reacción no se va a consumir agua.
- La energía de activación del proceso cambia con la humedad del ambiente.
- El proceso de envasado del pegamento se ha de realizar en una atmósfera seca.
- Este proceso transcurre con aumento de entropía.
- Si se pega algo, cuánto más pegamento se ponga, más se calentará.
- Todas las respuestas son correctas.

(O.Q.L. Murcia 2006) (O.Q.L. Madrid 2009) (O.Q.L. Asturias 2011) (O.Q.L. Murcia 2016)

Si el vapor de agua actúa como catalizador de la reacción ni se produce **ni se consume agua** en la reacción de polimerización, pero **el proceso de envasado ha realizarse en una atmósfera seca**. Además, si se trata de un proceso exotérmico cuanto **más pegamento** se use **más calor de desprende**.

Las respuestas correctas son **c, e y g**.

1.62. Si la reacción $A + B \rightarrow C$ es exotérmica y su ecuación de velocidad es:

$$v = k[A]^2[B]$$

puede decirse que:

- La reacción es de orden 3.
- Si se aumenta la concentración de A la velocidad se multiplica por 2.
- Si se aumenta la temperatura la velocidad no varía.
- Si se añade un catalizador positivo la velocidad no varía.

(O.Q.L. Murcia 2006)

a) **Verdadero**. Para una reacción cuya ecuación de velocidad es, $v = k[A]^2[B]$, su **orden de reacción** global es $(a + b)$. En este caso se tiene que, $(2 + 1) = 3$.

b) Falso. Si se aumenta el valor de $[A]$ sí que es cierto que aumenta la velocidad de la reacción, pero el factor de aumento también depende del valor de $[B]$.

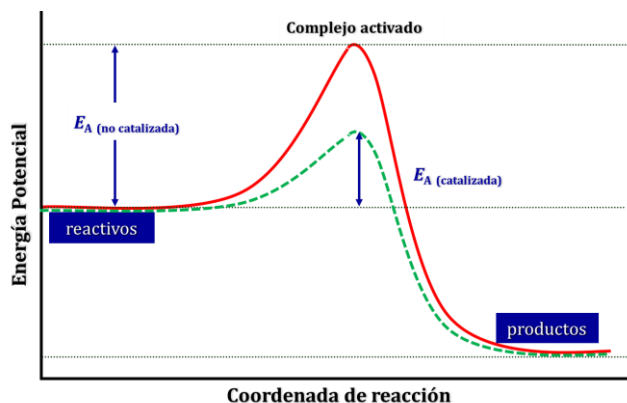
c) Falso. De acuerdo con la expresión de Arrhenius (1889):

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

al aumentar la temperatura, aumenta la constante de velocidad de la reacción, k , y también la velocidad de la reacción:

$$v = k[A]^2[B]$$

d) Falso. Como se observa en la figura, la adición de un catalizador disminuye la energía de activación de la reacción.



La respuesta correcta es la **a**.

1.63. Para la siguiente reacción $2 A + B \rightarrow \text{Productos}$, determine la ley de velocidad de reacción, a partir de los siguientes datos:

[A], M	[B], M	velocidad inicial, $M s^{-1}$
0,10	0,10	$2,0 \cdot 10^{-2}$
0,20	0,10	$8,0 \cdot 10^{-2}$
0,30	0,10	$1,8 \cdot 10^{-1}$
0,20	0,20	$8,0 \cdot 10^{-2}$
0,30	0,30	$1,8 \cdot 10^{-1}$

¿Cuál es la ecuación de velocidad para esta reacción?

- a) $v = k[A]$
- b) $v = k[A]^2$
- c) $v = k[B]$
- d) $v = k[A][B]$

(O.Q.L. Madrid 2006) (O.Q.L. La Rioja 2013)

La ecuación de velocidad es:

$$v = k[A]^a[B]^b$$

Relacionando las velocidades de los experimentos 1 y 2:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{8,0 \cdot 10^{-2} M s^{-1}}{2,0 \cdot 10^{-2} M s^{-1}} = \frac{k (0,20 M)^a \cdot (0,10 M)^b}{k (0,10 M)^a \cdot (0,10 M)^b} \rightarrow 2^a = 2^2 \rightarrow a = 2$$

Relacionando las velocidades de los experimentos 2 y 4:

$$\frac{v_4}{v_2} = \frac{8,0 \cdot 10^{-2} M s^{-1}}{8,0 \cdot 10^{-2} M s^{-1}} = \frac{k (0,20 M)^a \cdot (0,20 M)^b}{k (0,20 M)^a \cdot (0,10 M)^b} \rightarrow 2^b = 1 \rightarrow b = 0$$

La ley de velocidad de la reacción es, $v = k[A]^2$.

La respuesta correcta es la **b**.

1.64. En una reacción de primer orden, después de un periodo de tiempo de tres veces la vida media, la fracción de reactivo inicial que queda sin reaccionar es:

- a) 1/12
- b) 1/6
- c) 1/16
- d) 1/8

(O.Q.L. Madrid 2006)

En una reacción de primer orden la ecuación de velocidad integrada es:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k t$$

y la relación existente entre la constante de velocidad y la vida media viene dada por la ecuación:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

Sustituyendo:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -\frac{\ln 2}{t_{1/2}} \cdot (3 t_{1/2}) \quad \rightarrow \quad \frac{[A]}{[A]_0} = \frac{1}{8}$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.65. Indique cuál de los siguientes enunciados es erróneo:

- a) La velocidad de reacción indica la variación que sufre la concentración de las sustancias presentes (reactivo o producto) por unidad de tiempo.
- b) La velocidad de reacción no es constante y disminuye a medida que la reacción avanza.
- c) La velocidad de reacción de un reactivo o de un producto es siempre un valor positivo.
- d) La velocidad con la que un reactivo desaparece es siempre igual a la velocidad con la que se forman los productos.

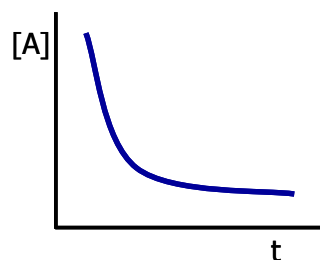
(O.Q.L. Asturias 2006)

a) Verdadero. La velocidad de una reacción se define como:

$$v = \frac{1}{\nu} \frac{d[A]}{dt}$$

siendo ν el coeficiente estequiométrico de la sustancia A.

b) Verdadero. Al disminuir la concentración del reactivo con el transcurso del tiempo, la velocidad se hace menor. Si se representa gráficamente se obtiene que la variación es exponencial y la velocidad viene determinada por la pendiente de la recta en cada punto de la curva.



c) Verdadero. La velocidad de una reacción se define como:

$$v = -\frac{1}{\nu} \frac{d[A]}{dt}$$

siendo el coeficiente estequiométrico ν , negativo para un reactivo y positivo para un producto.

d) Falso. La velocidad de desaparición de un reactivo solo se iguala a la velocidad de formación de un producto cuando se alcanza el equilibrio.

La respuesta correcta es la **d**.

1.66. Cuando se dice que una reacción es explosiva, se puede afirmar que:

- Con eso no se tiene información ni de su cinética ni de su entalpía.
- Es rápida pero no sabe nada de su entalpía.
- Es exotérmica pero no se sabe nada de su cinética.
- Es rápida y exotérmica.

(O.Q.L. Murcia 2006)

Una **reacción explosiva** se caracteriza porque:

- Se desprende una gran cantidad de calor, por tanto, se trata de un **proceso exotérmico**.
- Este calor se desprende en muy poco tiempo, lo que implica que la reacción es **rápida**.

La respuesta correcta es la **d**.

1.67. La reacción $2 A \rightarrow B + C$ es de orden 2 en A. La velocidad de la reacción cuando $[A] = 0,2 \text{ M}$ es $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. ¿Cuál es la constante de velocidad?

- $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$
- $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$
- $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$
- $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$
- $10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$

(O.Q.N. Córdoba 2007)

La ecuación de velocidad correspondiente a una reacción de segundo orden es

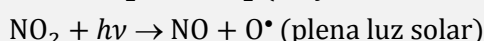
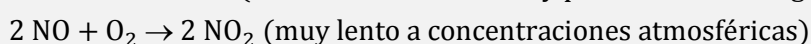
$$v = k [A]^2$$

El valor de la constante de velocidad es:

$$k = \frac{v}{[A]^2} = \frac{2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}}{(0,2 \text{ mol L}^{-1})^2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **c**.

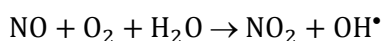
1.68. El smog fotoquímico consiste, entre otros procesos, en la generación de radicales OH^\bullet a través de la secuencia de reacciones (con todos los reactivos y productos en fase gaseosa)



- La tercera etapa es la etapa determinante de la velocidad (e.d.v.).
- El NO_2 es un catalizador.
- El radical O^\bullet es un inhibidor.
- La primera etapa es la e.d.v.
- Ninguna de las anteriores.

(O.Q.N. Córdoba 2007)

La ecuación química correspondiente a la reacción global es:



- Falso. La etapa determinante de la velocidad es la más lenta. Para este mecanismo la etapa más lenta es la primera.
- Falso. El NO_2 no es un catalizador ya que es un producto. En la segunda etapa solo se consume la mitad del que se produce en la primera.

c) Falso. Todo lo contrario, O^* cataliza la tercera reacción que transcurre muy rápida.

d) **Verdadero**. La **etapa determinante de la velocidad es la más lenta**. Para este mecanismo la etapa más lenta es **la primera**.

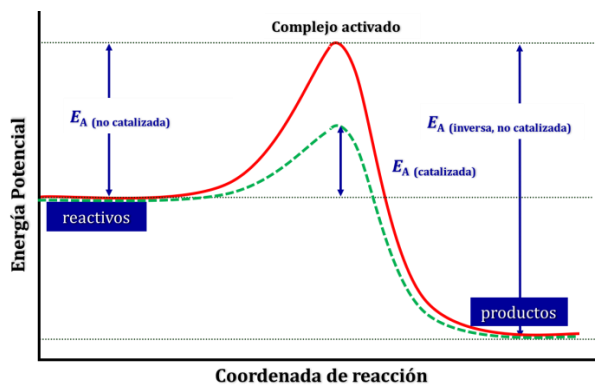
La respuesta correcta es la **d**.

1.69. En una reacción química que está en equilibrio, la adición al proceso de un catalizador se manifiesta:

- a) Disminuyendo el valor de la energía de activación de la reacción directa.
- b) Disminuyendo el valor de la energía de activación de la reacción inversa.
- c) Conduciendo a una mayor cantidad de productos.
- d) No afectando a las concentraciones de productos y reactivos.

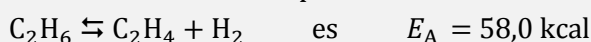
(O.Q.L. Castilla y León 2007)

En la figura se muestra el diagrama energético correspondiente a una reacción catalizada y a otra no catalizada. La **adición de un catalizador** disminuye por igual las energías de activación de las reacciones directa e inversa y **no afecta a las cantidades de las sustancias presentes en el equilibrio**.



La respuesta correcta es la **d**.

1.70. La información cinética para la reacción:



y para la reacción catalizada:



¿Cuál será la energía de activación para la reacción no catalizada?

- a) 47,3 kcal
- b) 68,7 kcal
- c) 25,3 kcal
- d) 40,7 kcal

(Datos. $\Delta_f H$ (kcal mol⁻¹): $C_2H_6 = -20,2$; $C_2H_4 = 12,5$)

(O.Q.L. Madrid 2007)

Con los datos proporcionados se puede dibujar el siguiente diagrama energético:

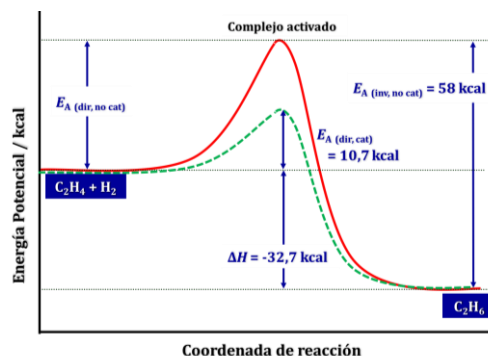
del que se deduce que:

$$\Delta H = E_A (\text{directa}) - E_A (\text{inversa})$$

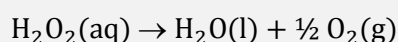
El valor de E_A (directa) es:

$$E_A (\text{directa}) = 58,0 \text{ kcal} - [12,5 - (-20,2)] \text{ kcal} = 25,3 \text{ kcal}$$

La respuesta correcta es la **c**.



1.71. La reacción de descomposición del agua oxigenada es la siguiente:



y la ecuación de velocidad:

$$v = k [\text{H}_2\text{O}_2]$$

Sabiendo que $k = 7,30 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, calcule el tiempo necesario para la desaparición del 60,0 % del agua oxigenada a partir de una concentración inicial de 0,500 M es:

- a) 545 s
- b) 304 s
- c) 20,9 min
- d) 11,7 min

(O.Q.L. Madrid 2007)

Se trata de una reacción de orden 1 y la ecuación de velocidad integrada para este tipo de reacciones es:

$$\ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} = -k t$$

El valor del tiempo cuando ha desaparecido el 40,0 % de la concentración inicial de agua oxigenada es:

$$t = \frac{\ln \frac{0,500 \text{ M}}{(1 - 0,400) \cdot 0,500 \text{ M}}}{7,30 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}} = 1,26 \cdot 10^3 \text{ s} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 21,0 \text{ min}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.72. Si se desea modificar la constante de velocidad de una reacción, se puede recurrir a:

- a) Modificar la concentración de los productos y reactivos.
- b) Introducir un catalizador.
- c) Variar el volumen del recipiente de la reacción.
- d) Reducir la presión a temperatura constante.

(O.Q.L. Murcia 2007)

a) Falso. Si se modifica el valor de [A] y de [P] sí que es cierto que se modifica la velocidad de la reacción, pero no se modifica la constante de velocidad.

b) **Verdadero**. La adición de un catalizador disminuye la energía de activación de la reacción lo que modifica la constante de velocidad. De acuerdo con expresión de Arrhenius (1889):

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

al cambiar la energía de activación de la reacción, cambia la constante de velocidad de la misma.

c-d) Falso. Si se varía el volumen del recipiente o la presión en el interior del mismo, se modifica el valor de [A] y de [P], que modifican la velocidad de la reacción, pero no se modifica la constante de velocidad.

La respuesta correcta es la **b**.

1.73. Si dos reacciones tienen la misma energía de activación:

- a) Sus constantes de velocidad pueden ser distintas incluso a la misma temperatura.
- b) Sus constantes de velocidad serán siempre distintas independientemente de la temperatura.
- c) Sus constantes de velocidad serán siempre iguales.
- d) Sus constantes de velocidad serán iguales si la temperatura es la misma.

(O.Q.L. La Rioja 2007)

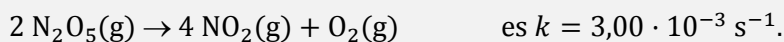
De acuerdo con la expresión de Arrhenius (1889):

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

el valor de constante de velocidad, k , depende no solo del valor de la energía de activación, E_A , sino que depende también del factor de frecuencia, k_0 , para una determinada temperatura. Por lo tanto, aunque dos reacciones tengan el mismo valor de E_A , si tienen diferente valor de k_0 tendrán diferente valor de k a una determinada temperatura.

La respuesta correcta es la **a**.

1.74. La constante de velocidad de la reacción:



Para esta reacción puede afirmarse que:

- La velocidad de la reacción es directamente proporcional al cuadrado de la concentración de N_2O_5 .
- El tiempo necesario para que la concentración inicial de N_2O_5 se reduzca a la mitad vale 231 s.
- El tiempo necesario para que la concentración inicial de N_2O_5 se reduzca a la mitad es mayor cuanto mayor es dicha concentración inicial.
- La reacción es de orden uno respecto al O_2 .
- El orden global de la reacción es siete.

(O.Q.N. Castellón 2008)

Si la constante de velocidad tiene unidades de s^{-1} quiere decir que se trata de una reacción de orden 1, por lo tanto, la ley de velocidad es:

$$v = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

Las unidades de la constante de velocidad son:

$$k = \frac{v}{[\text{N}_2\text{O}_5]} \rightarrow \frac{\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{\text{mol L}^{-1}} = \text{s}^{-1}$$

a-d-e) Falso. Es una reacción de orden 1 y la propuesta sería correcta para una reacción de orden 2.

b) **Verdadero**. En una reacción de orden 1, el valor del tiempo que tarda en reducirse a la mitad la concentración de un reactivo, $t_{1/2}$, se obtiene mediante la expresión:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{3,00 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}} = 231 \text{ s}$$

c) Falso. En el caso de una reacción de orden 1 el tiempo que tarda en reducirse a la mitad la concentración de un reactivo es independiente de la concentración inicial del mismo.

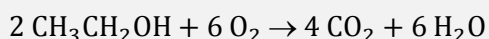
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Sería correcto para una reacción de orden 2 en la que el valor de $t_{1/2}$ se obtiene mediante la expresión:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k [\text{A}]_0}$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.75. Para la siguiente reacción de combustión:



La velocidad de desaparición de etanol es:

- Igual a la velocidad de desaparición de oxígeno.
- El doble de la velocidad de formación de CO_2 .
- La tercera parte de la velocidad de formación de H_2O .
- Tres veces mayor que la velocidad de desaparición de oxígeno.

(O.Q.L. Madrid 2008)

La velocidad de reacción es:

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

a-d) Falso. La relación entre las velocidades de desaparición del etanol y del oxígeno es:

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} \rightarrow \frac{d[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

b) Falso. La relación entre las velocidades de desaparición del etanol y de formación del CO_2 es:

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} \rightarrow \frac{d[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{CO}_2]}{dt}$$

c) **Verdadero**. La relación entre las velocidades de desaparición del etanol y de formación del H_2O es:

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} \rightarrow \frac{d[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

La respuesta correcta es la c.

1.76. De una reacción química entre A y B se han obtenido los siguientes datos:

	$[\text{A}]_{\text{inicial}} \text{ M}$	$[\text{B}]_{\text{inicial}} \text{ M}$	$v_{\text{inicial}} \text{ M s}^{-1}$
Experiencia 1	0,10	0,20	32
Experiencia 2	0,10	0,10	8
Experiencia 3	0,30	0,10	24

Se deduce que la ecuación de velocidad es

- a) $v = k [\text{A}][\text{B}]^2$
 b) $v = k [\text{B}]^2$
 c) $v = k [\text{A}][\text{B}]$
 d) $v = k [\text{A}]^3[\text{B}]^2$

(O.Q.L. Murcia 2008)

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k [\text{A}]^a [\text{B}]^b$$

Sustituyendo para cada experimento:

$$v_1 = k (0,10 \text{ M})^a \cdot (0,20 \text{ M})^b = 32 \text{ M s}^{-1}$$

$$v_2 = k (0,10 \text{ M})^a \cdot (0,10 \text{ M})^b = 8 \text{ M s}^{-1}$$

$$v_3 = k (0,30 \text{ M})^a \cdot (0,10 \text{ M})^b = 24 \text{ M s}^{-1}$$

Relacionando las velocidades se obtienen los órdenes de reacción respecto a cada uno de los reactivos:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k (0,10 \text{ M})^a \cdot (0,20 \text{ M})^b}{k (0,10 \text{ M})^a \cdot (0,10 \text{ M})^b} = \frac{32 \text{ M s}^{-1}}{8 \text{ M s}^{-1}} \rightarrow 2^b = 2^2 \rightarrow b = 2$$

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{k (0,30 \text{ M})^a \cdot (0,10 \text{ M})^b}{k (0,10 \text{ M})^a \cdot (0,10 \text{ M})^b} = \frac{24 \text{ M s}^{-1}}{8 \text{ M s}^{-1}} \rightarrow 3^a = 3 \rightarrow a = 1$$

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k [\text{A}][\text{B}]^2$$

La respuesta correcta es la a.

1.77. Para la reacción $A(g) + B(g) \rightarrow C(g)$ la velocidad viene dada por:

$$v = k [A][B]$$

Si se reduce a la mitad el volumen ocupado por los gases reaccionantes, ¿cuánto variará la velocidad de reacción?

- Seguirá siendo la misma.
- Se reducirá a la mitad.
- Se hará cuatro veces mayor.
- Se duplicará.

(O.Q.L. Murcia 2008)

La ecuación de velocidad correspondiente a la reacción es:

$$v_1 = k [A][B] = k \left(\frac{n_A}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_B}{V}\right)$$

Si el volumen se reduce a la mitad, la ecuación de velocidad queda como:

$$v_2 = k \left(\frac{n_A}{V/2}\right) \cdot \left(\frac{n_B}{V/2}\right) = 4k \left(\frac{n_A}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_B}{V}\right)$$

La relación entre ambas velocidades es:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{4k \left(\frac{n_A}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_B}{V}\right)}{k \left(\frac{n_A}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_B}{V}\right)} = 4 \quad \rightarrow \quad \text{la velocidad se hace 4 veces mayor}$$

La respuesta correcta es la c.

1.78. En la siguiente reacción: $A + B \rightarrow C + D$, en la que la ley de velocidad es de orden 2 respecto a la sustancia A, siendo el orden global 2. El sistema puede ser sometido a los siguientes cambios:

- Un aumento de la concentración de A
- Un aumento de la concentración de B
- Un aumento de la temperatura

¿Cuál ó cuales de los cambios propuestos aumentará la velocidad de la reacción?

- Solo el 1 y 2
- Solo el 3
- Solo el 1 y 3
- El 1, 2 y 3

(O.Q.L. Asturias 2008) (O.Q.L. País Vasco 2011)

La ecuación de velocidad es:

$$v = k [A]^2$$

- Si **aumenta [A]** el valor de **la velocidad aumenta**.
- Si **aumenta [B]** el valor de **la velocidad permanece constante**.
- De acuerdo con expresión de Arrhenius (1889), si **aumenta la temperatura**, aumenta el valor de k :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

y si aumenta el valor de k también **aumenta la velocidad**.

La respuesta correcta es la c.

1.79. Para la reacción: $A + B \rightarrow C$, la ecuación de velocidad es:

$$v = k [A]^{1/2} [B]$$

¿Cuál de las siguientes afirmaciones es falsa?

- Si la concentración de B se reduce a la mitad la velocidad se reduce a la mitad.
- El orden total de la reacción es 1,5.
- Si las concentraciones de A y B se duplican la velocidad de reacción no se modifica.
- El orden de reacción respecto a A es 0,5.

(O.Q.L. Canarias 2008)

a) Verdadero. De acuerdo con la ecuación de la velocidad y suponiendo que $[A] = \text{cte}$:

$$v_1 = k [A]^{1/2} \cdot [B]$$

si se reduce la concentración de B a la mitad, la velocidad de reacción es:

$$v_2 = k [A]^{1/2} \cdot [B]/2$$

relacionando ambas velocidades se tiene que:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k [A]^{1/2} \cdot [B]}{k [A]^{1/2} \cdot [B]/2} = 2 \quad \rightarrow \quad v_2 = \frac{v_1}{2}$$

b) Verdadero. El orden total de una reacción es igual a la suma de los órdenes parciales que se indican en la ecuación. En este caso, orden total = $(0,5 + 1) = 1,5$.

c) **Falso**. De acuerdo con la ecuación de la velocidad:

$$v_1 = k [A]^{1/2} \cdot [B]$$

si se duplican las concentraciones de A y B, la velocidad de reacción es:

$$v_2 = k [2A]^{1/2} \cdot [2B]$$

relacionando ambas velocidades se tiene que:

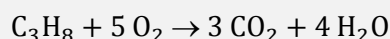
$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k [A]^{1/2} \cdot [B]}{k [2A]^{1/2} \cdot [2B]} = 2^{1,5}$$

Como se observa, la velocidad se modifica de acuerdo con el factor obtenido.

d) Verdadero. El orden de la reacción con respecto al reactivo A es 0,5.

La respuesta correcta es la **c**.

1.80. La combustión del gas propano tiene lugar según la ecuación:



Con esta información puede asegurarse que:

- El orden total de la reacción directa es 6.
- El orden total de la reacción inversa es 7.
- Para quemar un mol de propano se necesitan 5 moles de O_2 .
- El orden total de la reacción directa depende de la presión de O_2 .
- Los moles de O_2 necesarios para quemar 1 mol de propano dependen del mecanismo de la reacción.

(O.Q.L. La Rioja 2008) (O.Q.L. Castilla-La Mancha 2010) (O.Q.L. La Rioja 2012)

a-b-d) Falso. Sin datos cinéticos experimentales es imposible determinar el orden de una reacción. La estequiometría de la reacción solo coincide con el orden de la misma en las reacciones elementales, aquellas que transcurren en una única etapa.

La ecuación de la velocidad de la reacción propuesta es:

$$v = k [\text{C}_3\text{H}_8]^a [\text{O}_2]^b$$

Sin los datos cinéticos experimentales es imposible determinar los valores de a y b , los órdenes parciales respecto a cada reactivo.

c) **Verdadero.** La estequiometría de la reacción indica que un mol de propano reacciona con cinco moles de oxígeno.

e) Falso. Los moles de O_2 necesarios para la combustión del propano vienen determinados por la estequiometría de la reacción.

La respuesta correcta es la **c**.

(En Castilla-La Mancha 2010 se reemplaza la propuesta d por la e y en La Rioja 2012 se cambia la combustión de C_3H_8 por C_5H_{12}).

1.81. Al elevar la temperatura a la que se realiza una reacción química:

- a) Aumenta la velocidad si la reacción es endotérmica, pero disminuye si es exotérmica.
- b) Aumenta siempre la velocidad de reacción.
- c) Disminuye la concentración de los reactivos y por ello disminuye la constante de velocidad.
- d) Aumenta la velocidad media de las moléculas y con ello la energía de activación.

(O.Q.L. La Rioja 2008) (O.Q.L. Castilla-La Mancha 2010) (O.Q.L. Madrid 2016)

a) Falso. Al aumentar la temperatura, aumenta la energía cinética de las moléculas y con ello la velocidad de la reacción independientemente de que esta sea exotérmica o endotérmica.

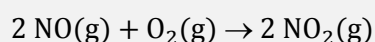
b) **Verdadero.** Al **aumentar la temperatura, aumenta** la energía cinética de las moléculas y con ello **la velocidad de la reacción**.

c) Falso. La concentración de los reactivos es independiente de la temperatura a la que se realiza la reacción.

d) Falso. Al aumentar la temperatura, aumenta la energía cinética de las moléculas y con ello la velocidad de la reacción, pero la energía de activación es un parámetro cinético de la misma y no depende de la temperatura.

La respuesta correcta es la **b**.

1.82. La reacción de oxidación del monóxido de nitrógeno a dióxido de nitrógeno:



a 250°C es de orden parcial 2 respecto al monóxido de nitrógeno y orden parcial 1 respecto al oxígeno. El valor de la constante cinética es, $k = 6,50 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$. Por tanto, a dicha temperatura, cuando las concentraciones iniciales de los reactivos son $[\text{NO}] = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ y $[\text{O}_2] = 0,210 \text{ mol L}^{-1}$, la velocidad de reacción será:

- a) $13,7 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- b) 273 s^{-1}
- c) $54,6 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- d) $6,8 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

(O.Q.L. La Rioja 2008)

La ecuación de la velocidad de la reacción es:

$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

El valor de la velocidad a 250°C es:

$$v = (6,50 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}) \cdot (0,100 \text{ mol L}^{-1})^2 \cdot (0,100 \text{ mol L}^{-1}) = 13,7 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La respuesta correcta es la a.

1.83. Para una reacción química:

- La ecuación de velocidad, $v = k [A][B]^2$, indica que las unidades de la constante de cinética son $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.
- Las unidades de la velocidad dependen del orden la reacción.
- La energía de activación es independiente de la temperatura pero varía con la presencia de un catalizador.
- La velocidad de reacción puede aumentar o disminuir dependiendo del signo de la energía de activación.
- Las unidades de la constante de velocidad son siempre $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$.

(O.Q.N. Ávila 2009)

a) Falso. Para esa reacción la expresión de la constante de velocidad y sus unidades son:

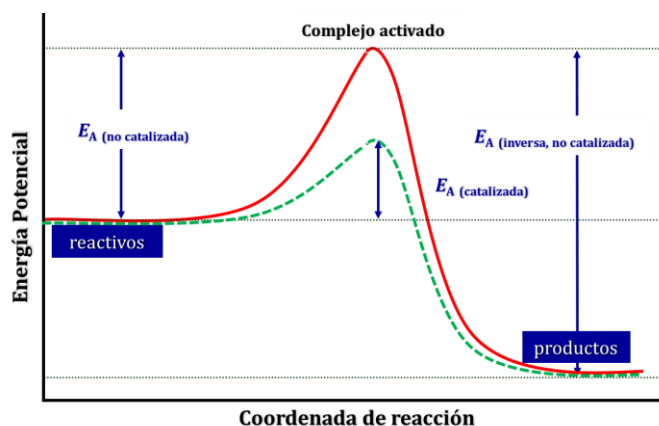
$$k = \frac{v}{[A][B]^2} \quad \text{las unidades son} \quad \frac{\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}}{(\text{mol L}^{-1})^3} = \text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{s}^{-1}$$

b) Falso. La velocidad de reacción se define como la cantidad de sustancia formada o transformada por unidad de tiempo. Las unidades de la velocidad son $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ y no dependen del orden de reacción.

c) **Verdadero.** De acuerdo con expresión de Arrhenius (1889), la energía de activación, E_A , y el factor preexponencial, k_0 , son los llamados parámetros cinéticos de la reacción que son independientes de la temperatura:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Sin embargo, tal como la muestra la figura, la adición de un catalizador hace disminuir la energía de activación de la reacción, lo que hace aumentar la velocidad de la misma.



d) Falso. Como puede apreciarse en la anterior gráfica, la energía de activación representa la barrera de energía que deben vencer los reactivos para convertirse en productos y es siempre positiva.

e) Falso. Tal como se ha demostrado en el apartado a) las unidades de la constante de velocidad dependen del orden total de la reacción.

La respuesta correcta es la c.

1.84. El proceso de transformación de diamante en grafito es un proceso muy lento. Por tanto:

- a) Con el tiempo, todos los que ahora son diamantes tendrán color negro.
- b) Esto asegura que el proceso no es espontáneo.
- c) Esta velocidad no va a cambiar aunque se aumente la temperatura.
- d) La energía de activación del proceso ha de ser muy baja.

(O.Q.L. Murcia 2009)

Si el proceso es muy lento quiere decir que su energía de activación es muy alta, por este motivo, **con el paso del tiempo, mucho tiempo**, los diamantes acabarán convirtiéndose en grafito de color negro.

La respuesta correcta es la **a**.

1.85. Para el proceso $A + B + C \rightarrow 2 D$, se conoce experimentalmente que la ecuación de velocidad es:

$$v = k [A][B].$$

¿Cuál de las siguientes expresiones es incorrecta?

- a) Las unidades de la velocidad de reacción son $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$.
- b) El orden de reacción de la sustancia C es cero.
- c) El reactivo C no se consume durante el proceso.
- d) Las unidades de k son $\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$.

(O.Q.L. Madrid 2009)

a) Verdadero. La velocidad de reacción se define como la cantidad de sustancia formada o transformada por unidad de tiempo, y de acuerdo con ello sus unidades son $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$.

b) Verdadero. Al no aparecer el reactivo C en la ecuación de velocidad quiere decir que el orden parcial con respecto al mismo es cero.

c) **Falso**. **Todos los reactivos se consumen** durante el transcurso de la reacción.

d) Verdadero. Para esa reacción la expresión de la constante de velocidad y sus unidades son:

$$k = \frac{v}{[A][B]} \quad \text{las unidades son} \quad \frac{\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}}{(\text{mol L}^{-1})^2} = \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

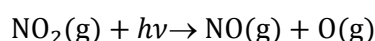
La respuesta correcta es la **c**.

1.86. En relación con el llamado “smog fotoquímico” indique cuál de las siguientes proposiciones es incorrecta:

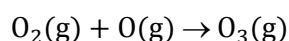
- a) Se debe, sobre todo, a los óxidos de nitrógeno generados por los automóviles.
- b) Es típico de los días de niebla.
- c) Contiene el ozono troposférico que es muy irritante.
- d) Es un fenómeno característico de las grandes ciudades occidentales.

(O.Q.L. Madrid 2009)

La formación del smog fotoquímico en las **grandes ciudades** se debe a la **presencia en el aire de óxidos de nitrógeno, NO_x** , y compuestos orgánicos volátiles, COVs, procedentes de las reacciones de combustión de los combustibles de automóviles:



y del **ozono** troposférico originado a partir de oxígeno atmosférico y el O procedente de la reacción anterior:



La respuesta correcta es la **b**.

1.87. La velocidad de una reacción a 75 °C es 30 veces más rápida que a 25 °C. ¿Cuál es la energía de activación para dicha reacción?

- a) 58,6 kJ mol⁻¹
- b) 25,5 kJ mol⁻¹
- c) 7,05 kJ mol⁻¹
- d) 1,51 kJ mol⁻¹

(O.Q.L. La Rioja 2009)

La constante de velocidad es directamente proporcional a la velocidad de reacción, por lo tanto, la relación entre velocidades es la misma que la relación entre constantes de velocidad, 30/1.

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (1889), conociendo las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas diferentes, se puede obtener su energía de activación:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

El valor de la energía de activación es:

$$\ln 30 = \frac{E_A}{8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{(25 + 273,15) \text{ K}} - \frac{1}{(75 + 273,15) \text{ K}} \right)$$

Se obtiene, $E_A = 58,7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

La respuesta correcta es la **a**.

(Cuestión similar a la propuesta en Oviedo 2002).

1.88. ¿Cuáles de estos factores afectan al valor de la constante cinética de una reacción?

I) temperatura II) concentraciones de reactivos III) uso de catalizadores

- a) Solamente I
- b) Solamente II
- c) I y III
- d) I, II y III

(O.Q.L. La Rioja 2009)

I) **Verdadero**. De acuerdo con expresión de Arrhenius (1889):

$$k = k_0 \exp \left(-\frac{E_A}{RT} \right)$$

la constante cinética, k , depende de la temperatura y de los parámetros cinéticos de la reacción, k_0 , factor preexponencial y E_A , energía de activación.

II) Falso. Es la velocidad de una reacción la que depende de la constante cinética, k , y de las concentraciones de las especies reaccionantes de acuerdo con ecuación cinética:

$$v = k[\text{reactivo}]^a$$

siendo, a = orden parcial respecto a dicho reactivo.

III) **Verdadero**. El uso de catalizadores modifica velocidad de una reacción ya que hace disminuir la energía de activación de la misma, por lo tanto, de acuerdo con expresión de Arrhenius, también **afecta al valor de la constante cinética**.

La respuesta correcta es la **c**.

1.89. Los datos de las velocidades iniciales para la reacción, $X + Y \rightarrow Z$, se recogen a continuación:

[X] (M)	0,10	0,10	0,30
[Y] (M)	0,10	0,20	0,30
Velocidad ($M s^{-1}$)	0,020	0,080	0,540

¿Cuál es la ecuación cinética para esta reacción?

- a) $v = k[X]^2$
 b) $v = k[Y]^2$
 c) $v = k[X][Y]$
 d) $v = k[X][Y]^2$

(O.Q.L. La Rioja 2009)

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k [X]^a [Y]^b$$

Sustituyendo los datos para cada experimento:

$$v_1 = k (0,10 \text{ M})^a \cdot (0,10 \text{ M})^b = 0,020 \text{ M s}^{-1}$$

$$v_2 = k (0,10 \text{ M})^a \cdot (0,20 \text{ M})^b = 0,080 \text{ M s}^{-1}$$

$$v_3 = k (0,30 \text{ M})^a \cdot (0,30 \text{ M})^b = 0,540 \text{ M s}^{-1}$$

Relacionando las velocidades se obtienen los órdenes de reacción respecto a cada reactivo:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{0,080 \text{ M s}^{-1}}{0,020 \text{ M s}^{-1}} = \frac{k (0,10 \text{ M})^a \cdot (0,20 \text{ M})^b}{k (0,10 \text{ M})^a \cdot (0,10 \text{ M})^b} \rightarrow 2^b = 2^2 \rightarrow b = 2$$

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{0,540 \text{ M s}^{-1}}{0,020 \text{ M s}^{-1}} = \frac{k (0,30 \text{ M})^a \cdot (0,30 \text{ M})^b}{k (0,10 \text{ M})^a \cdot (0,10 \text{ M})^b} \rightarrow 3^a \cdot 3^b = 3^3 \rightarrow \text{si } b = 2 \rightarrow a = 1$$

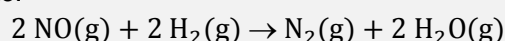
La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k[X][Y]^2$$

La respuesta correcta es la **d**.

(Cuestión similar a las propuestas en Madrid 2006 y Murcia 2008).

1.90. La ecuación química y la ecuación cinética de la reacción en fase gas entre NO y H_2 son, respectivamente:



$$v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$

¿Cuáles son las unidades de k si el tiempo está expresado en segundos y la concentración en mol L^{-1} ?

- a) L s mol^{-1}
 b) $\text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$
 c) $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 d) $\text{mol}^2 \text{ L}^{-2} \text{ s}^{-1}$

(O.Q.L. La Rioja 2009)

La ecuación de velocidad corresponde a una reacción de orden 3 y la expresión de la constante de velocidad y sus unidades son:

$$k = \frac{v}{[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]} \quad \text{y las unidades son} \quad \frac{\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(\text{mol L}^{-1})^3} = \text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.91. La energía de activación puede definirse como:

- La diferencia entre el contenido energético del complejo activado y el de los productos de la reacción.
- La diferencia entre el contenido energético del complejo activado y el de los reactivos.
- La diferencia entre el contenido energético de los reactivos y el de los productos de la reacción.
- La energía que se libera en la reacción.
- Ninguna de las anteriores.

(O.Q.L. País Vasco 2009)

La siguiente imagen muestra el diagrama de energía de una reacción exotérmica.



En la misma, se observa que la **energía de activación** de la reacción directa representa la **diferencia entre el contenido energético del complejo activado**, compuesto intermedio de estructura compleja muy rico en energía, **y el de los reactivos**.

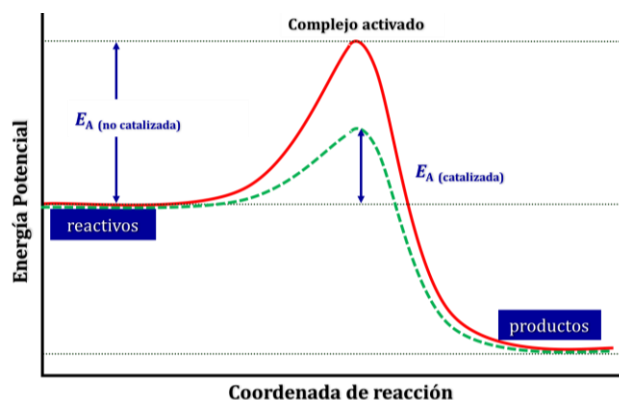
La respuesta correcta es la **c**.

1.92. Un catalizador es:

- Una sustancia química que nos proporciona unos reactivos que sin ella no se podrían obtener nunca.
- Un agente químico o físico que permite aumentar o disminuir la velocidad de una reacción química.
- Una sustancia que ofrece a los reactivos un camino alternativo en el que él mismo actúa como un reactivo más.
- Un agente químico o físico que permite rebajar la energía de reacción de un proceso químico.
- Ninguno de los anteriores.

(O.Q.L. País Vasco 2009)

La siguiente imagen muestra el diagrama de energía de una reacción catalizada y no catalizada.



En la misma, se observa que la energía de activación de la reacción **catalizada** (color verde) es sensiblemente menor que la de la reacción no catalizada (color rojo). Esto motiva que disminuya el tiempo que tardan los reactivos en convertirse en productos, es decir, **que aumente la velocidad de la reacción** catalizada respecto a la no catalizada.

La respuesta correcta es la **b**.

1.93. ¿Cuál de los siguientes factores no influye sobre la velocidad de reacción:

- a) Temperatura
- b) Valor de la constante de equilibrio K_p
- c) Concentración de los reactivos
- d) Catalizadores
- e) Ninguno de los anteriores.

(O.Q.L. País Vasco 2009)

La temperatura, concentración de los reactivos y presencia de un catalizador son factores que influyen en la **velocidad de una reacción**, sin embargo, el valor de **la constante de equilibrio no produce ningún efecto** sobre la misma.

La respuesta correcta es la **b**.

1.94. En una reacción de primer orden del tipo $A \rightarrow P$, si el 90,0 % de A se convierte en P en 30,0 min, ¿cuál es el tiempo de vida media?

- a) 18,0 min
- b) 9,03 min
- c) 0,076 min
- d) 0,11 min
- e) 13,0 min

(O.Q.N. Sevilla 2010)

La vida media, $t_{1/2}$, se define como el tiempo que tarda la sustancia inicial en reducirse a la mitad:

$$[A] = \frac{[A]_0}{2}$$

La ecuación de velocidad integrada para una reacción de primer orden es:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k t$$

Sustituyendo en la ecuación se obtiene la expresión de k en función de $t_{1/2}$:

$$\ln \frac{[A]_0/2}{[A]_0} = -k t_{1/2} \quad \rightarrow \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

La ecuación que se obtiene es:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -\frac{0,693}{t_{1/2}} t$$

El valor del tiempo de vida media cuando solo queda el 10,0 % del valor de $[A]_0$ es:

$$t_{1/2} = \frac{0,693 \cdot 30,0 \text{ min}}{\ln \frac{[A]_0}{0,100 \cdot [A]_0}} = 9,03 \text{ min}$$

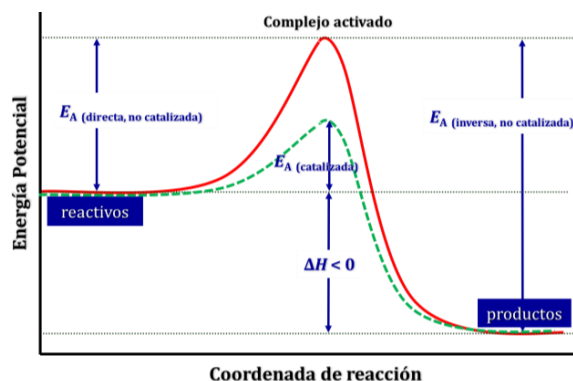
La respuesta correcta es la **b**.

1.95. Un catalizador en una reacción química:

- Modifica la entalpía de la reacción.
- Modifica la velocidad de la reacción.
- Transforma una reacción no espontánea en espontánea.
- Altera el equilibrio de la reacción.
- Ninguna de las anteriores opciones es cierta.

(O.Q.L. País Vasco 2010)

La adición de un catalizador no tiene ningún efecto sobre la entalpía ni el equilibrio de una reacción. El catalizador actúa sobre la energía de activación de la reacción. Tal como se observa en la figura, el catalizador disminuye por igual las energías de activación de las reacciones directa e inversa.



Al disminuir la energía de activación las reacciones transcurren en menos tiempo por lo que **incrementa la velocidad** de ambas reacciones.

La respuesta correcta es la **b**.

1.96. Si para la reacción:



- El valor de la energía de activación para el proceso inverso valdrá 70 kJ.
- Se trata de una reacción endotérmica.
- Se puede asegurar que $v = k[\text{NO}_2]^{1/2}$.
- Si se añade un catalizador la energía de activación no variará.

(O.Q.L. Murcia 2010)

a) **Verdadero**. Como se observa en el diagrama de energía, la entalpía de la reacción se obtiene a partir de la diferencia entre ambas energías de activación, directa e inversa:

$$\Delta H = E_A(\text{directa}) - E_A(\text{inversa})$$

En este caso:

$$-57 \text{ kJ} = 13 \text{ kJ} - E_A(\text{inversa})$$

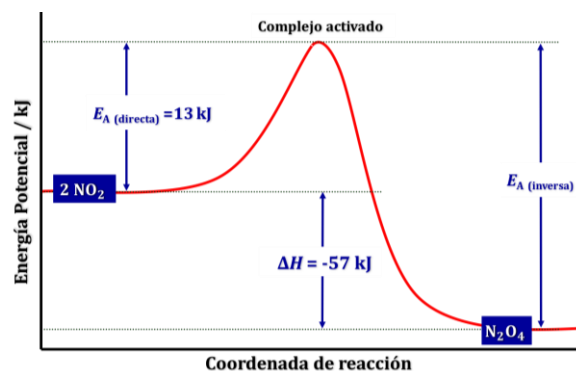
Se obtiene, $E_A(\text{inversa}) = 70 \text{ kJ}$.

b) Falso. Se trata de un proceso exotérmico ya que $\Delta H < 0$.

c) Falso. No se dispone de datos cinéticos para poder determinar la ecuación de velocidad.

d) Falso. Según se observa en el diagrama de energías.

La respuesta correcta es la **a**.



1.97. Ya que la reacción $2A + B \rightarrow C$, que transcurre en una sola etapa, es endotérmica y que su ecuación de velocidad es, $v = k[B]^2$:

- a) Se trata de una reacción de orden 3.
- b) Al añadir un catalizador la reacción se hace menos endotérmica y su velocidad aumenta.
- c) La velocidad con la que se forma C es la misma con la que desaparece B.
- d) En cualquier momento la velocidad es constante si la temperatura no varía.

(O.Q.L. Murcia 2010)

a) Falso. Se trata de una reacción de orden 2.

b) Falso. La adición de un catalizador hace disminuir la energía de activación de la reacción de las reacciones directa e inversa, lo que hace aumentar la velocidad de la misma, sin cambiar la entalpía de la reacción.

c) **Verdadero.** Como se trata de una reacción elemental en la que los coeficientes de B y C son respectivamente, $\nu_B = -1$ y $\nu_C = +1$, las velocidades de formación de C y desaparición de B son:

$$v = -\frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt} \quad v = \frac{1}{\nu_C} \frac{d[C]}{dt} \quad \text{entonces} \quad \frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt}$$

d) Falso. Si la temperatura no cambia, el valor de k se mantiene constante; pero la velocidad de reacción también depende de $[B]$, por ello, para que la velocidad sea constante es preciso que $[B] = \text{constante}$.

La respuesta correcta es la **c**.

1.98. La velocidad de una reacción:

- a) Aumenta al subir la temperatura si $\Delta H > 0$.
- b) Disminuye al subir la temperatura si $\Delta S > 0$.
- c) Es un parámetro que no se puede medir.
- d) Aumenta cuanto más negativo sea el valor de ΔG .

(O.Q.L. Murcia 2010)

a) **Verdadero.** La **velocidad** de una reacción depende de la constante de velocidad, k , y esta **aumenta con la temperatura**, independientemente de cual sea el valor de ΔH , de acuerdo con expresión de Arrhenius (1889):

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

siendo, k_0 = factor preexponencial y E_A = energía de activación, los llamados parámetros cinéticos de la reacción.

b-d) Falso. La velocidad de una reacción no depende de los valores de ΔS y ΔG .

c) Falso. La propuesta es absurda.

La respuesta correcta es la **a**.

1.99. En el proceso de Haber-Bosch, para la síntesis de NH_3 a partir de N_2 y H_2 , se emplea un catalizador para:

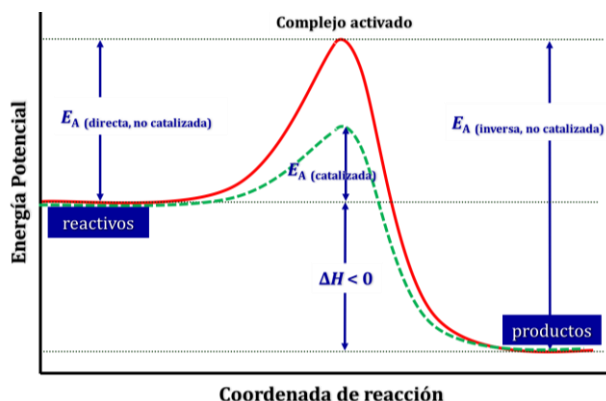
- a) Mejorar la pureza del NH_3 producido.
- b) Evitar reacciones explosivas.
- c) Favorecer los factores cinéticos del proceso.
- d) Amortiguar los efectos de la presencia de impurezas en los gases de origen.

(O.Q.L. Murcia 2010)

a-d) Falso. Ambas propuestas carecen de sentido.

b) Falso. La reacción entre N_2 y H_2 no es explosiva.

c) **Verdadero.** La adición de un catalizador a la reacción hace disminuir la energía de activación de las reacciones directa e inversa, lo que hace aumentar la velocidad con que estas transcurren.



La respuesta correcta es la c.

1.100. La ecuación de velocidad de cierta reacción es $v = k[A]^2[B]$. Por tanto:

- La velocidad será 8 veces mayor si se disminuye el volumen a la mitad.
- Las unidades de k son mol L^{-1} .
- k es independiente de la temperatura.
- La velocidad es constante mientras transcurre la reacción.

(O.Q.L. Murcia 2010)

a) **Verdadero.** De acuerdo con la ecuación de la velocidad:

$$v_1 = k \left(\frac{n_A}{V} \right)^2 \cdot \left(\frac{n_B}{V} \right)$$

si se reduce el volumen a la mitad, la velocidad de reacción es:

$$v_2 = k \left(\frac{n_A}{\frac{1}{2}V} \right)^2 \cdot \left(\frac{n_B}{\frac{1}{2}V} \right)$$

relacionando ambas velocidades se tiene que:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k \left(\frac{n_A}{\frac{1}{2}V} \right)^2 \cdot \left(\frac{n_B}{\frac{1}{2}V} \right)}{k \left(\frac{n_A}{V} \right)^2 \cdot \left(\frac{n_B}{V} \right)} = 8 \quad \rightarrow \quad v_2 = 8 v_1$$

b) Falso. La expresión de la constante de velocidad y sus unidades son:

$$k = \frac{v}{[A]^2 [B]} \quad \text{y las unidades son} \quad \frac{\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(\text{mol L}^{-1})^2} = \text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

c-d) Falso. La velocidad de una reacción depende de la constante de velocidad, k , y esta aumenta con la temperatura de acuerdo con expresión de Arrhenius (1889):

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

siendo, k_0 = factor preexponencial y E_A = energía de activación, los llamados parámetros cinéticos de la reacción.

La respuesta correcta es la a.

(Cuestión similar a la propuesta en Murcia 1996).

1.101. Si la ecuación cinética o ley de velocidad para una reacción química es $v = k[A]^2[B]$. ¿Qué le ocurrirá a la velocidad de la reacción si se duplican las concentraciones de A y B, en igualdad de condiciones?

- a) Se duplicará.
- b) Será ocho veces mayor.
- c) Dependerá del valor de k .
- d) Será cuatro veces más grande.

(O.Q.L. Madrid 2010) (O.Q.L. Castilla y León 2017)

De acuerdo con la ecuación de la velocidad:

$$v_1 = k [A]^2 [B]$$

si se duplican las concentraciones de ambas especies, la velocidad de reacción es:

$$v_2 = k [2A]^2 [2B]$$

relacionando ambas velocidades se tiene que:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k[2A]^2[2B]}{k[A]^2[B]} = 8 \quad \rightarrow \quad v_2 = 8 v_1$$

La respuesta correcta es la **b**.

(Cuestión similar a la propuesta en Murcia 1996).

1.102. Bajo determinadas circunstancias, la reacción de CO con NO₂ para dar CO₂ y NO tiene la siguiente ecuación cinética:

$$v = k[CO] [NO_2]$$

¿Cuáles son las unidades de la constante cinética?

- a) mol L⁻¹ min⁻¹
- b) mol² L⁻² min⁻¹
- c) L mol⁻¹ min⁻¹
- d) L² mol⁻² min⁻¹

(O.Q.L. La Rioja 2010)

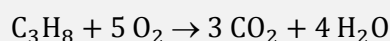
La expresión de la constante de velocidad es y sus unidades son:

$$k = \frac{v}{[CO] [NO_2]} \quad \text{y las unidades son} \quad \frac{\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}}{(\text{mol L}^{-1})^2} = \text{mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **a**.

(Cuestión similar a la propuesta en Murcia 1996 y La Rioja 2004).

1.103. Para esta reacción:



¿Cómo es la velocidad de desaparición de O₂ en relación con la de producción de CO₂?

- a) Es la misma que la velocidad de producción de CO₂.
- b) 1/5 la velocidad de producción de CO₂.
- c) 3/5 la velocidad de producción de CO₂.
- d) 5/3 la velocidad de producción de CO₂.

(O.Q.L. La Rioja 2010)

La velocidad de reacción es:

$$v = \frac{d[\text{C}_3\text{H}_8]}{dt} = \frac{1}{5} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

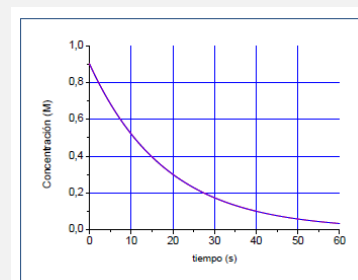
La relación entre las velocidades de desaparición de O_2 y producción de CO_2 es:

$$\frac{1}{5} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} \quad \rightarrow \quad \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{5}{3} \frac{d[\text{CO}_2]}{dt}$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.104. De acuerdo con el gráfico adjunto, ¿cuál es la velocidad de desaparición del reactivo a los 10 s?

- a) $0,025 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- b) $0,050 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- c) $0,40 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- d) $0,80 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$



(O.Q.L. La Rioja 2010) (O.Q.L. La Rioja 2014)

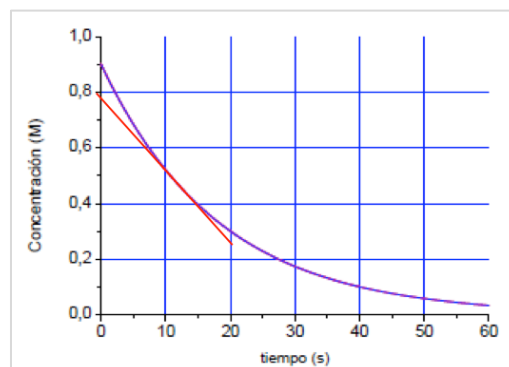
La velocidad instantánea se define como:

$$-\frac{dC}{dt} = -\frac{\Delta C}{\Delta t}$$

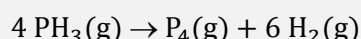
Trazando la tangente a la curva en el punto $t = 10 \text{ s}$, y considerando los puntos $(0; 0,78)$ y $(20; 0,26)$ se obtiene que la velocidad en ese instante es:

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = -\frac{(0,26 - 0,78) \text{ M}}{(20 - 0) \text{ s}} = 0,026 \text{ M s}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **a**.



1.105. La fosfina se utiliza para matar insectos y roedores. La degradación de la fosfina es muy rápida y se puede representar por la reacción:



que obedece a una ley de primer orden $v = 1,98 \cdot 10^{-2} [\text{PH}_3]$. ¿Cuál es el tiempo para que se descomponga el 50 % de la fosfina?

- a) 15 s
- b) 150 s
- c) 198 s
- d) 35 s
- e) 350 s

(O.Q.N. Valencia 2011) (O.Q.L. Murcia 2012)

La ecuación de velocidad integrada para una reacción de orden 1 es:

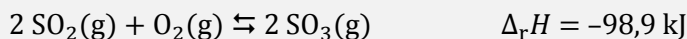
$$\ln \frac{[\text{PH}_3]}{[\text{PH}_3]_0} = -k t$$

El valor del tiempo cuando se ha descompuesto el 50 % de la concentración inicial de la fosfina es:

$$t = \frac{\ln\left(\frac{[\text{PH}_3]_0}{0,50 \cdot [\text{PH}_3]_0}\right)}{1,98 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}} = 35 \text{ s}$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.106. Cuando se añade un catalizador al equilibrio:



- Se rebaja la energía de activación de la reacción directa pero no de la inversa.
- Disminuye la energía de Gibbs del proceso y lo hace más espontáneo y, por tanto, más rápido.
- Consigue la que la reacción sea más exotérmica.
- Consigue la que la reacción sea más endotérmica.
- Disminuye por igual la energía de activación de la reacción directa como de la inversa.

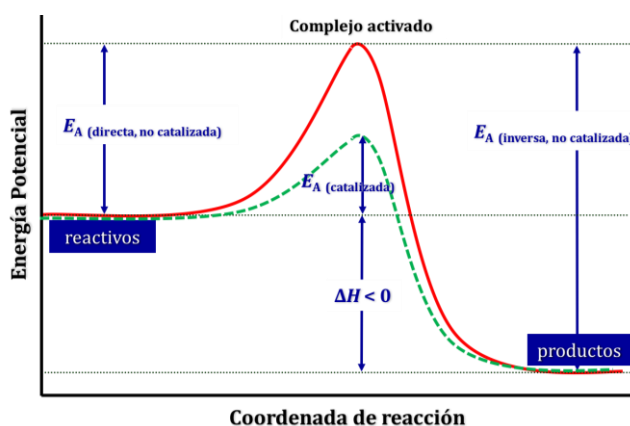
(O.Q.N. Valencia 2011) (O.Q.L. Cantabria 2013)

La adición de un catalizador no tiene ningún efecto sobre la energía de Gibbs o la entalpía de una reacción. El catalizador actúa sobre la energía de activación de la reacción de la misma.

Tal como se observa en la figura, **el catalizador disminuye por igual las energías de activación de las reacciones directa e inversa.**

Al disminuir la energía de activación las reacciones transcurren en menos tiempo por lo que aumenta la velocidad de ambas reacciones.

La respuesta correcta es la **e**.



1.107. ¿Cuál(es) de las siguientes propuestas sobre la velocidad de una reacción es correcta(s)?

- Puede expresarse en $\text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- Puede expresarse en $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- Cuando se adiciona un catalizador la velocidad se modifica.
- Su valor numérico es constante durante todo el tiempo que dura la reacción.
- Su valor numérico depende de la temperatura a que se realiza la reacción.

(O.Q.L. Canarias 2011)

a) Falso. La velocidad de una reacción se define como:

$$v = \frac{1}{\nu} \frac{d[\text{A}]}{dt} \quad \text{y las unidades son} \quad \frac{\text{mol L}^{-1}}{\text{s}} = \text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

b) **Verdadero.** Según se ha visto en el apartado anterior.

c) **Verdadero.** La adición de un catalizador disminuye por igual las energías de activación de las reacciones directa e inversa. Al disminuir la energía de activación, las reacciones transcurren en menos tiempo por lo que aumenta su velocidad.

d) Falso. La velocidad de una reacción $\text{A} \rightarrow \text{P}$, se define como:

$$v = \frac{1}{\nu_{\text{A}}} \frac{d[\text{A}]}{dt} = \frac{1}{\nu_{\text{P}}} \frac{d[\text{P}]}{dt}$$

Como se observa, $[\text{A}]$ disminuye con el tiempo, mientras que, $[\text{P}]$ aumenta; por lo tanto, la velocidad no permanece constante.

e) **Verdadero.** La velocidad de una reacción depende de la constante de velocidad, k :

$$v = k[A]$$

y esta aumenta con la temperatura de acuerdo con expresión de Arrhenius (1889):

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

siendo, k_0 = factor preexponencial y E_A = energía de activación, los llamados parámetros cinéticos de la reacción.

Las respuestas correctas son **b, c y e**.

1.108. Una sustancia desaparece siguiendo una cinética de primer orden, con un $t_{1/2}$ de 34,0 s. ¿Cuánto tiempo se requerirá para que la concentración de la sustancia disminuya hasta un 12,5 % del valor inicial?

- a) 11 s
- b) 68 s
- c) 102 s
- d) 204 s
- e) 272 s

(O.Q.L. La Rioja 2011) (O.Q.L. Madrid 2015)

La vida media, $t_{1/2}$, se define como el tiempo que tarda la sustancia inicial en reducirse a la mitad:

$$[A] = \frac{[A]_0}{2}$$

La ecuación de velocidad integrada para una reacción de primer orden es:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k t$$

Sustituyendo en la ecuación:

$$\ln \frac{[A]_0/2}{[A]_0} = -k t_{1/2} \quad \rightarrow \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

El valor de la constante de velocidad es:

$$k = \frac{0,693}{34,0 \text{ s}} = 2,04 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

El tiempo transcurrido cuando queda un 12,5 % de la concentración inicial de sustancia es:

$$t = \frac{\ln \frac{[A]_0}{0,125 \cdot [A]_0}}{2,04 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}} = 102 \text{ s}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.109. Para una reacción irreversible, $A \rightarrow B$, ¿qué representación mostraría un comportamiento lineal si la reacción es de segundo orden respecto de A?

- a) $[A]$ vs tiempo
- b) $1/[A]$ vs tiempo
- c) $[A]^2$ vs tiempo
- d) $1/[A]^2$ vs tiempo
- e) $\ln [A]$ vs tiempo
- f) $\log [A]$ vs tiempo

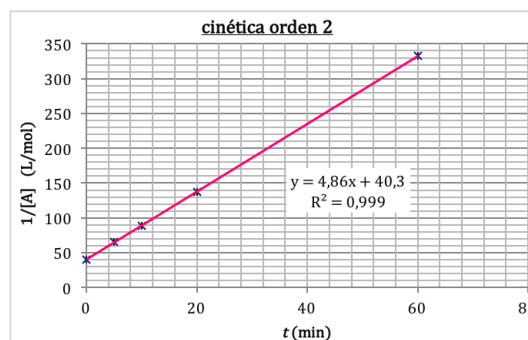
(O.Q.L. La Rioja 2011) (O.Q.L. Valencia 2017)

La ecuación de velocidad integrada para una reacción de segundo orden es:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k t$$

Si se representa $1/[A]$ frente a t se obtiene una línea recta cuya pendiente es la constante de velocidad k , y cuya ordenada en el origen es $1/[A]_0$.

La respuesta correcta es la **b**.



1.110. Si para una reacción la constante de velocidad se duplica cuando la temperatura aumenta de 15 °C a 25 °C. ¿Cuál debe ser el valor de la energía de activación?

- a) 487,88 kJ mol⁻¹
- b) 49,5 kJ mol⁻¹
- c) 243,94 kJ mol⁻¹
- d) 975,76 kJ mol⁻¹

(O.Q.L. La Rioja 2011)

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (1889), conociendo las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas diferentes, se puede obtener su energía de activación:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

El valor de la energía de activación cuando la constante de velocidad se duplica es:

$$\ln 2 = \frac{E_A}{8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{(15 + 273,15) \text{ K}} - \frac{1}{(25 + 273,15) \text{ K}} \right)$$

Se obtiene, $E_A = 49,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

La respuesta correcta es la **b**.

1.111. En una reacción del tipo: $A + B \rightarrow C$ se encontró experimentalmente que al duplicar la concentración de B, la velocidad de la reacción se hace cuatro veces mayor; pero al duplicar la concentración de A no se observa efecto alguno en la velocidad. Por tanto, la ecuación de velocidad es:

- a) $v = k[A]^2$
- b) $v = k[B]^2$
- c) $v = k[B]$
- d) $v = k[A][B]$
- e) $v = k[A][B]^2$

(O.Q.L. Cantabria 2011) (O.Q.L. Cantabria 2016)

La ecuación de velocidad de la reacción es de la forma:

$$v = k[A]^a \cdot [B]^b$$

donde a y b son los órdenes parciales respecto a los reactivos A y B.

Si duplica la concentración de B la velocidad de la reacción se cuadruplica:

$$v_2 = k[A]^a \cdot [2B]^b = 4$$

Si duplica la concentración de A la velocidad de la reacción no cambia. Esto quiere decir que el orden de reacción respecto del reactivo A es 0.

Relacionando ambas velocidades:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k[A]^a \cdot [2B]^b}{k[A]^a \cdot [B]^b} = 4 \quad \rightarrow \quad 2^b = 4 \quad \rightarrow \quad b = 2$$

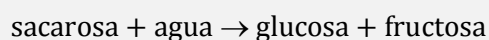
La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k[B]^2$$

La respuesta correcta es la **b**.

(Cuestión similar a la propuesta en Murcia 1998 y otras).

1.112. Una reacción muy importante en la industria del caramelo es la hidrólisis de la sacarosa:



Se trata de una reacción de primer orden donde, $v = k[\text{sacarosa}]$, por lo que las unidades de la constante de velocidad, k , son:

- a) $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
- b) $\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$
- c) s^{-1}
- d) $\text{L mol}^{-1} \text{s}$

(O.Q.L. Murcia 2011)

La expresión de la constante de velocidad y sus unidades son:

$$k = \frac{v}{[\text{sacarosa}]} \quad \text{y las unidades son} \quad \frac{\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}}{\text{mol L}^{-1}} = \text{s}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.113. La expresión de la ecuación de cinética para la reacción; $A + B_2 \rightarrow \text{Productos}$, viene dada por:

$$v = k[A]^2[B_2]$$

Si durante una reacción las concentraciones de A y B_2 disminuyen a la mitad, la velocidad de la reacción:

- a) Aumenta en un factor de 4.
- b) Disminuye en un factor de 4.
- c) Aumenta en un factor de 8.
- d) Disminuye en un factor de 8.
- e) Disminuye en un factor de 16.

(O.Q.N. El Escorial 2012) (O.Q.L. Galicia 2017)

La ecuación de velocidad correspondiente a la reacción es:

$$v_1 = k[A]^2 \cdot [B_2]$$

Si la concentración de ambas especies se reduce a la mitad, la ecuación de velocidad es:

$$v_2 = k[A/2]^2 \cdot [B_2/2] = \frac{k}{8} [A]^2 \cdot [B_2]$$

La relación entre ambas velocidades es:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\frac{k}{8} [A]^2 \cdot [B_2]}{k[A]^2 \cdot [B_2]} = \frac{1}{8} \quad \text{la velocidad disminuye en un factor de 8}$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.114. Si la constante de velocidad de una reacción se triplica cuando la temperatura aumenta de 25 °C a 35 °C, ¿cuál será el valor de la energía de activación?

- a) 799 J mol⁻¹
- b) 83,8 J mol⁻¹
- c) 83,8 kJ mol⁻¹
- d) 8,35 kJ mol⁻¹
- e) 20,0 kJ mol⁻¹

(O.Q.N. El Escorial 2012)

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (1889), conociendo las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas diferentes, se puede obtener su energía de activación:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

El valor de la energía de activación cuando la constante de velocidad se triplica es:

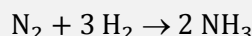
$$\ln 3 = \frac{E_A}{8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{(25 + 273,15) \text{ K}} - \frac{1}{(35 + 273,15) \text{ K}} \right)$$

Se obtiene, $E_A = 83,9 \text{ kJ mol}^{-1}$.

La respuesta correcta es la **c**.

(Cuestión similar a la propuesta en La Rioja 2011).

1.115. La producción industrial del amoníaco se representa por la ecuación:



Si la velocidad de desaparición de hidrógeno es $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}$, ¿cuál es la velocidad de aparición de amoníaco?

- a) $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}$
- b) $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}$
- c) $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}$
- d) $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$

(O.Q.L. La Rioja 2012)

La velocidad de reacción es:

$$v = \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

La relación entre las velocidades de desaparición de H₂ y aparición de NH₃ es:

$$\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} \quad \rightarrow \quad \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = \frac{2}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$$

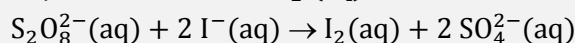
La velocidad de aparición del NH₃ es:

$$\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = \frac{2}{3} \cdot (1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}) = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **d**.

(Las unidades del enunciado son incorrectas, deberían ser mol L⁻¹ min⁻¹ o M min⁻¹).

1.116. Los valores de tiempos listados en la tabla se midieron a 25 °C para la siguiente reacción cuando se produjo una cantidad de I₂ (aq) detectable:



Experimento	[S ₂ O ₈ ²⁻] _{inicial} / M	[I ⁻] _{inicial} / M	tiempo / s
1	0,0400	0,0800	39
2	0,0400	0,0400	78
3	0,0100	0,0800	156
4	0,0200	0,0200	¿?

¿Cuál será el valor del tiempo esperado para el experimento 4?

- a) 156 s
- b) 234 s
- c) 312 s
- d) 624 s

(O.Q.L. La Rioja 2012)

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^a [\text{I}^-]^b$$

Teniendo en cuenta que la velocidad de reacción es inversamente proporcional al tiempo de duración del experimento:

$$v_1 = k (0,0400 \text{ M})^a \cdot (0,0800 \text{ M})^b = 1/39 \text{ M s}^{-1}$$

$$v_2 = k (0,0400 \text{ M})^a \cdot (0,0400 \text{ M})^b = 1/78 \text{ M s}^{-1}$$

$$v_3 = k (0,0400 \text{ M})^a \cdot (0,0400 \text{ M})^b = 1/156 \text{ M s}^{-1}$$

Relacionando las velocidades se obtienen los órdenes de reacción respecto a cada reactivo.

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k (0,0400 \text{ M})^a \cdot (0,0800 \text{ M})^b}{k (0,0400 \text{ M})^a \cdot (0,0400 \text{ M})^b} = \frac{1/39 \text{ M s}^{-1}}{1/78 \text{ M s}^{-1}} \rightarrow 2^b = 2 \rightarrow b = 1$$

$$\frac{v_1}{v_3} = \frac{k (0,0400 \text{ M})^a \cdot (0,0800 \text{ M})^b}{k (0,0400 \text{ M})^a \cdot (0,0400 \text{ M})^b} = \frac{1/39 \text{ M s}^{-1}}{1/156 \text{ M s}^{-1}} \rightarrow 4^a = 4 \rightarrow a = 1$$

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] [\text{I}^-]$$

Relacionando el experimento 4 con otro se obtiene el tiempo necesario para este experimento:

$$\frac{v_1}{v_4} = \frac{k (0,0400 \text{ M}) \cdot (0,0400 \text{ M})}{k (0,0200 \text{ M}) \cdot (0,0200 \text{ M})} = \frac{1/78 \text{ M s}^{-1}}{1/t} \rightarrow t = 312 \text{ s}$$

La respuesta correcta es la c.

1.117. En el caso del “volcán” fabricado con la reacción entre el bicarbonato de sodio y vinagre, la espectacularidad es mayor cuando aumenta la velocidad de la reacción. Para conseguir mayor velocidad:

- a) Se añade todo el vinagre que se pueda.
- b) Se necesita conocer la estequiometría de la reacción.
- c) Se utiliza el bicarbonato en bloques compactos.
- d) Mejor hacer el experimento en verano que en invierno.

(O.Q.L. Murcia 2012)

Para aumentar la velocidad de la reacción a temperatura ambiente lo más adecuado es **añadir la mayor cantidad de vinagre posible** (CH₃COOH 6,0 %) a NaHCO₃ en polvo.

La respuesta correcta es la **a**.

1.118. Indique cuál de las siguientes afirmaciones es verdadera:

- a) La velocidad de la reacción varía exponencialmente con la temperatura.
- b) La constante cinética de la ecuación de velocidad depende del catalizador.
- c) Las unidades de la constante de velocidad no dependen de la ecuación cinética.
- d) Las unidades de la constante de velocidad para esta reacción son mol L s⁻¹.

(O.Q.L. Madrid 2012)

a) Falso. De acuerdo con expresión de Arrhenius (1889), la constante de velocidad varía exponencialmente con la temperatura.

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

y como la velocidad de la reacción es directamente proporcional a la constante de cinética, k :

$$v = k[A]^a$$

se puede afirmar que la velocidad de la reacción varía exponencialmente con el inverso de la temperatura.

b) **Verdadero**. Según se ha visto en la expresión de Arrhenius, **la constante cinética, k , depende de la energía de activación, E_A** , y los catalizadores disminuyen el valor de este parámetro de la reacción.

c) Falso. Como se observa en la ecuación general de velocidad para una determinada reacción:

$$v = k[A]^a[B]^b$$

el valor de la constante cinética, k , depende de los valores de a y b , que son los órdenes parciales respecto a los reactivos A y B.

d) Falso. Las unidades de la velocidad son mol L⁻¹ s⁻¹.

La respuesta correcta es la **b**.

1.119. La reacción $N_2O_4 \rightarrow 2 NO_2$ es de primer orden. Esto implica que:

- a) La ley de velocidad es $v = k[N_2O_4]$ y las unidades de k son s⁻¹.
- b) La ley de velocidad es $v = k[NO_2]^2$ y las unidades de k son L mol⁻¹ s⁻¹.
- c) La ley de velocidad es $v = k[N_2O_4]$ y las unidades de k son L mol⁻¹ s⁻¹.
- d) La ley de velocidad es $v = k[NO_2]^2/[N_2O_4]$ y las unidades de k son L mol⁻¹.
- e) Ninguna de las anteriores es verdadera.

(O.Q.L. Valencia 2012)

Si la reacción es de primer orden la ecuación de velocidad correspondiente a la misma es:

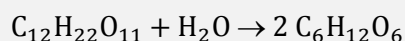
$$v = k [N_2O_4]$$

La expresión de la constante de velocidad y sus unidades son:

$$k = \frac{v}{[N_2O_4]} \quad \text{y las unidades son} \quad \frac{\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}}{\text{mol L}^{-1}} = \text{s}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **a**.

1.120. Cuando la sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, se disuelve en agua en presencia de un catalizador ácido, reacciona según la ecuación:



La reacción sigue la ley de velocidad:

$$v = k[C_{12}H_{22}O_{11}]$$

Si 3,00 g de sacarosa disminuyen a 2,70 g en un tiempo de 2,50 h, en presencia de una cierta cantidad de catalizador ácido, ¿cuál es la vida media para esta reacción en estas condiciones?

- a) 12,5 h
- b) 16,4 h
- c) 23,7 h
- d) 37,9 h

(O.Q.L. Galicia 2012) (O.Q.L. Madrid 2012) (O.Q.L. Galicia 2017)

La vida media, $t_{1/2}$, se define como el tiempo que tarda la sustancia inicial en reducirse a la mitad:

$$[A] = \frac{[A]_0}{2}$$

La ecuación de velocidad integrada para una reacción de primer orden es:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k t$$

Sustituyendo en la ecuación:

$$\ln \frac{[A]_0/2}{[A]_0} = -k t_{1/2} \quad \rightarrow \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

Combinando ambas expresiones la ecuación que se obtiene es:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -\frac{0,693}{t_{1/2}} t$$

El valor de la constante tiempo de vida media es:

$$t_{1/2} = \frac{0,693 \cdot 2,50 \text{ h}}{\ln \left(\frac{3,00 \text{ g}}{2,70 \text{ g}} \right)} = 16,4 \text{ h}$$

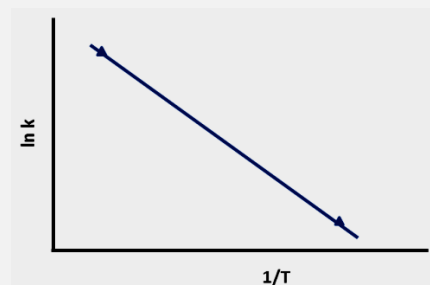
La respuesta correcta es la **b**.

(Cuestión similar a la propuesta en Sevilla 2010).

1.121. El valor de la constante específica de velocidad, k , para una reacción ha sido determinada a dos temperaturas distintas realizándose la siguiente representación.

La relación entre la pendiente de la recta y la energía de activación, E_A es:

- a) E_A
- b) $-E_A$
- c) $-E_A/R$
- d) $E_A R$



(O.Q.L. Galicia 2012) (O.Q.L. Galicia 2017)
(O.Q.N. El Escorial 2017)

Tal como se muestra en la expresión de Arrhenius (1889):

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

la energía de activación, E_A , y el factor preexponencial o de frecuencia, k_0 , son constantes específicas de cada reacción y no dependen de la temperatura.

Si se representa gráficamente $\ln k$ frente a $1/T$ se obtiene una recta cuya pendiente es, $-E_A/R$.

La respuesta correcta es la **c**.

1.122. La constante de velocidad para la reacción de primer orden correspondiente a la deshidratación del alcohol t-butílico a 500 °C es de $1,20 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Si la constante de velocidad es $6,80 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a 600 °C, la energía de activación de la reacción es:

- a) -227 kJ mol^{-1}
- b) $+227 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c) $+318 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d) $+100 \text{ kJ mol}^{-1}$
- e) $+75,7 \text{ kJ mol}^{-1}$

(O.Q.N. Alicante 2013)

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (1889), conociendo las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas diferentes, se puede obtener su energía de activación:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

El valor de la energía de activación es:

$$\ln \left(\frac{6,80 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{1,20 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}} \right) = \frac{E_A}{8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{(500 + 273,15) \text{ K}} - \frac{1}{(600 + 273,15) \text{ K}} \right)$$

Se obtiene, $E_A = 226 \text{ kJ mol}^{-1}$.

La respuesta correcta es la **b**.

(Cuestión similar a la propuesta en El Escorial 2012 y otras).

1.123. Calcule la constante de velocidad de la reacción $A + B \rightarrow C$ a partir de siguientes datos experimentales:

Experimento	[A] (mol L ⁻¹)	[B] (mol L ⁻¹)	v_0 (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
1	0,200	0,200	0,144
2	0,400	0,200	0,288
3	0,200	0,400	0,576

- a) $1,18 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$
- b) $0,06 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$
- c) $3,60 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$
- d) $18,0 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$
- e) $0,06 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$

(O.Q.N. Alicante 2013)

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k [A]^a [B]^b$$

Sustituyendo los datos para cada experimento:

$$v_1 = k (0,200 \text{ mol L}^{-1})^a \cdot (0,200 \text{ mol L}^{-1})^b = 0,144 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$v_2 = k (0,400 \text{ mol L}^{-1})^a \cdot (0,200 \text{ mol L}^{-1})^b = 0,288 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$v_3 = k (0,200 \text{ mol L}^{-1})^a \cdot (0,400 \text{ mol L}^{-1})^b = 0,576 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Relacionando las velocidades se obtienen los órdenes de reacción respecto a cada reactivo.

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k (0,400 \text{ mol L}^{-1})^a \cdot (0,200 \text{ mol L}^{-1})^b}{k (0,200 \text{ mol L}^{-1})^a \cdot (0,200 \text{ mol L}^{-1})^b} = \frac{0,288 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{0,144 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}} \rightarrow 2^a = 2 \rightarrow a = 1$$

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{k (0,200 \text{ mol L}^{-1})^a \cdot (0,400 \text{ mol L}^{-1})^b}{k (0,200 \text{ mol L}^{-1})^a \cdot (0,200 \text{ mol L}^{-1})^b} = \frac{0,576 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{0,144 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}} \rightarrow 2^b = 4 \rightarrow b = 2$$

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k [A][B]^2$$

Sustituyendo en esta ecuación se obtiene el valor de la constante de velocidad, k :

$$k = \frac{0,144 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0,200 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,200 \text{ mol L}^{-1})^2} = 18,0 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.124. Ya que se puede encender fácilmente una astilla de madera es posible decir que la energía de activación de la reacción:

- a) Es muy pequeña.
- b) Depende de la temperatura.
- c) No depende de la energía liberada.
- d) Muestra que la variación de entropía es negativa.

(O.Q.L. Murcia 2013)

El que se pueda encender fácilmente una astilla de madera quiere decir que **la energía de activación** del proceso de transformación de la madera (celulosa) en dióxido de carbono y agua **es muy pequeña**.

La respuesta correcta es la **a**.

1.125. Se estima que la velocidad de una reacción química se duplica al incrementar 10°C su temperatura. Por tanto, si una determinada reacción se inicia a 20°C con una velocidad v , cuando el sistema se calienta hasta 40°C , se velocidad deberá ser:

- a) $2v$
- b) $3v$
- c) $4v$
- d) $8v$

(O.Q.L. Murcia 2013)

La velocidad de una reacción depende de la constante de velocidad, k :

$$v = k [\text{reactivos}]$$

Según la expresión de Arrhenius (1889), la constante de velocidad depende de la temperatura:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Si aumenta la temperatura, aumenta la velocidad de la reacción. No obstante, como se puede observar en la expresión anterior, las variaciones tanto de la constante de velocidad como de la velocidad, no son lineales.

Ninguna respuesta es correcta.

1.126. La velocidad de la reacción entre dos compuestos, A y B, sigue la siguiente ley de velocidad:

$$v = k[A]^2[B]$$

De acuerdo a los datos de la tabla, ¿la velocidad (v_2) de la reacción en el experimento 2 será?

	[A] (mol L ⁻¹)	[B] (mol L ⁻¹)	velocidad observada (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
Experimento 1	0,10	0,10	v_1
Experimento 2	0,30	0,20	v_2

- a) $v_2 = v_1$
 b) $v_2 = 6 v_1$
 c) $v_2 = 12 v_1$
 d) $v_2 = 18 v_1$

(O.Q.L. Madrid 2013)

Sustituyendo los datos en la ecuación de velocidad para cada experimento:

$$k (0,10 \text{ mol L}^{-1})^2 \cdot (0,10 \text{ mol L}^{-1}) = v_1 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k (0,30 \text{ mol L}^{-1})^2 \cdot (0,20 \text{ mol L}^{-1}) = v_2 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

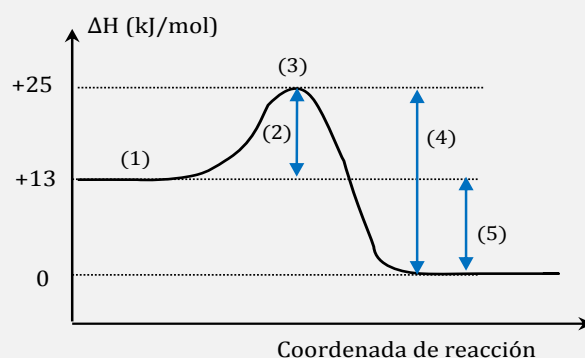
Relacionando ambas las velocidades se obtiene:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k (0,30 \text{ mol L}^{-1})^2 \cdot (0,20 \text{ mol L}^{-1})}{(0,10 \text{ mol L}^{-1})^2 \cdot (0,10 \text{ mol L}^{-1})} = 18 \quad \rightarrow \quad v_2 = 18 v_1$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.127. De las siguientes afirmaciones sobre el gráfico señale la que no es correcta:

- a) 1 representa la energía de los reactivos.
 b) 2 representa la energía de activación de la reacción directa y 4 la energía de activación de la reacción inversa.
 c) 3 representa la energía del complejo activado.
 d) 5 representa la energía absorbida por la reacción y es 12 kJ mol^{-1} .

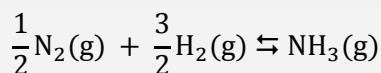


(O.Q.L. Asturias 2013)

- a) Correcta. 1 representa la energía de los reactivos, 13 kJ mol^{-1} .
 b) Correcta. 2 representa la energía de activación de la reacción directa, $(25 - 13) = 12 \text{ kJ mol}^{-1}$.
 4 representa la energía de activación de la reacción inversa, $(25 - 0) = 25 \text{ kJ mol}^{-1}$.
 c) Correcta. 3 representa la energía del complejo activado, $(25 - 13) = 12 \text{ kJ mol}^{-1}$.
 d) **Incorrecta**. 5 representa la **energía liberada** por la reacción, $(13 - 25) = -12 \text{ kJ mol}^{-1}$.

La respuesta correcta es la **d**.

1.128. Sea el equilibrio:



esta reacción es exotérmica y libera $46,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ y constituye un buen ejemplo del equilibrio químico. Si se le añade un catalizador positivo:

- La energía de activación de la reacción disminuye.
- El proceso se hace más espontáneo.
- La entalpía del proceso aumenta.
- La entalpía del proceso disminuye.

(O.Q.L. Asturias 2013)

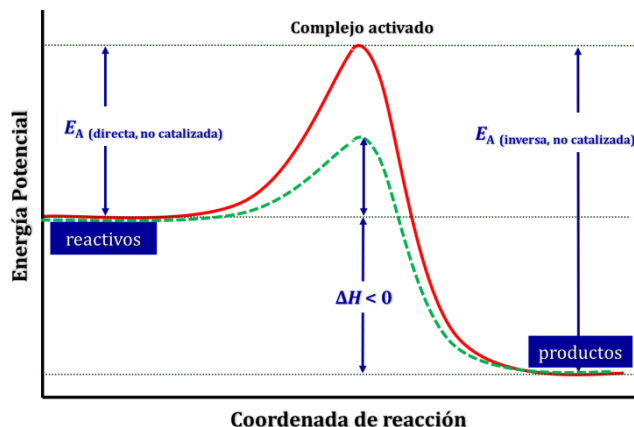
La adición de un catalizador disminuye por igual la energía de activación tanto de la reacción directa como la de la reacción inversa por lo que no tiene ningún efecto sobre la entalpía de la reacción.

Como se observa en la figura:

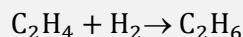
$$\Delta H = E_A(\text{directa}) - E_A(\text{inversa})$$

La adición de un catalizador no tiene ningún efecto sobre la energía de Gibbs de la reacción. Además, el hecho de que un proceso sea espontáneo no quiere decir que sea rápido.

La respuesta correcta es la **a**.



1.129. El etileno puede hidrogenarse en fase gaseosa según la siguiente ecuación:



Su ecuación de velocidad es:

$$v = k [\text{C}_2\text{H}_4] [\text{H}_2]$$

Si a una mezcla estequiométrica de reactivos, inicialmente a una presión p se le aumenta la presión a temperatura constante hasta una presión $3p$, la velocidad de reacción aumenta:

- 2 veces
- 3 veces
- 4 veces
- 6 veces
- 9 veces

(O.Q.N. Oviedo 2014)

De acuerdo con la ecuación de estado de los gases ideales:

$$p = [A]RT$$

la concentración de un gas es directamente proporcional a su presión parcial, y como la mezcla es estequiométrica, la ecuación de velocidad correspondiente a la reacción a una presión p puede escribirse como:

$$v_1 = k \left(\frac{p}{2}\right) \cdot \left(\frac{p}{2}\right)$$

Analogamente, para una presión $3p$:

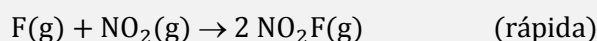
$$v_2 = k \left(\frac{3p}{2}\right) \cdot \left(\frac{3p}{2}\right)$$

Relacionando ambas velocidades se obtiene:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k \left(\frac{3p}{2}\right) \cdot \left(\frac{3p}{2}\right)}{k \left(\frac{p}{2}\right) \cdot \left(\frac{p}{2}\right)} = 9$$

La respuesta correcta es la e.

1.130. La reacción: $2 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2\text{F}(\text{g})$ transcurre a través de las siguientes etapas elementales:



La ecuación de velocidad será de la forma:

- a) $v = k [\text{NO}_2] [\text{F}]$
- b) $v = k [\text{NO}_2] [\text{F}_2]$
- c) $v = k [\text{NO}_2]^2 [\text{F}_2]$
- d) $v = k [\text{NO}_2] [\text{F}_2]^2$
- e) $v = k [\text{NO}_2]^2 [\text{F}_2]^2$

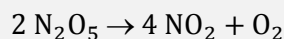
(O.Q.N. Oviedo 2014)

En un mecanismo de reacción la etapa más lenta es la determinante de la velocidad de la reacción. En este caso, el F(g) formado se consume en la segunda etapa tan rápidamente como se forma en la primera. Por lo tanto, es **la primera etapa** la determinante de la velocidad, que al ser una etapa elemental hace que la ecuación de velocidad de la reacción sea:

$$v = k [\text{NO}_2] [\text{F}_2]$$

La respuesta correcta es la b.

1.131. Se ha comprobado experimentalmente que la reacción, catalizada por tetracloruro de carbono:



tiene una cinética de primer orden respecto al reactivo y transcurre a $6,08 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ cuando la concentración de N_2O_5 es 0,100 M. De ello se deduce que el valor de la constante de velocidad es:

- a) $3,08 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
- b) $3,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- c) $6,08 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
- d) $6,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- e) $6,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

(O.Q.N. Oviedo 2014)

La ecuación de velocidad correspondiente a una reacción de primer orden es:

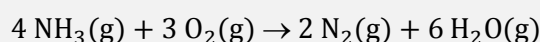
$$v = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

El valor de la constante de velocidad es:

$$k = \frac{v}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = \frac{6,08 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{0,100 \text{ mol L}^{-1}} = 6,08 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

La respuesta correcta es la c.

1.132. La oxidación de amoníaco produce nitrógeno y agua de acuerdo con la siguiente ecuación:



Si la velocidad de formación del N_2 es $3,0 \text{ M s}^{-1}$, ¿cuál es la velocidad de desaparición del O_2 ?

- a) $2,0 \text{ M s}^{-1}$
- b) $3,0 \text{ M s}^{-1}$
- c) $4,5 \text{ M s}^{-1}$
- d) $9,0 \text{ M s}^{-1}$

(O.Q.L. La Rioja 2014)

La velocidad de reacción es:

$$v = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

La relación entre las velocidades de desaparición de O_2 y formación de N_2 es:

$$\frac{1}{3} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2]}{dt} \quad \rightarrow \quad \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{3}{2} \frac{d[\text{N}_2]}{dt}$$

La velocidad de desaparición del O_2 es:

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{3}{2} \cdot (3,0 \text{ M s}^{-1}) = 4,5 \text{ M s}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.133. Se ha medido la velocidad de reacción al echar 25 mL de HCl 0,5 M sobre una cinta de magnesio a 20°C . ¿Qué condiciones aumentarán más la velocidad de reacción?

- a) Usar magnesio en polvo y 50 mL de disolución de ácido 0,5 M a 25°C .
- b) Usar magnesio en polvo y 25 mL de disolución de ácido 1 M a 30°C .
- c) Usar magnesio en polvo y 50 mL de disolución de ácido 0,5 M a 30°C .
- d) Usar una tira de magnesio y 25 mL de disolución de ácido 1 M a 30°C .

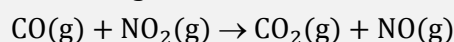
(O.Q.L. Asturias 2014)

Los factores que aumentan la velocidad de una reacción son: temperatura, concentración de los reactivos y superficie específica de los mismos sin son sólidos. Por lo tanto, las mejores condiciones para la reacción propuesta son:

30°C **HCl 1 M** **magnesio en polvo**

La respuesta correcta es la **b**.

1.134. Para la siguiente reacción:



Se ha observado que al doblar la concentración de $\text{NO}_2(\text{g})$ en el reactor la velocidad de la reacción se cuadruplica mientras que un aumento parecido en la concentración de $\text{CO}(\text{g})$ no tiene efecto medible sobre la velocidad de la reacción. Indique cuál de las siguientes afirmaciones es cierta:

- a) La ley de velocidad de la reacción es $v = k [\text{CO}] [\text{NO}_2]$.
- b) La ley de velocidad de la reacción es $v = k [\text{CO}] [\text{NO}_2]^2$.
- c) La ley de velocidad de la reacción es $v = k [\text{NO}_2]^2$.
- d) La ley de velocidad de la reacción es $v = k [\text{CO}]^2$.

(O.Q.L. Valencia 2014)

La ecuación de velocidad es:

$$v = k [\text{CO}]^a [\text{NO}_2]^b$$

Si el cambio en la concentración de CO no tiene efecto medible en la velocidad de la reacción quiere decir que **el orden respecto a este reactivo es 0**.

Si al duplicar la concentración de NO₂ se cuadruplica la velocidad de la reacción quiere decir que el orden respecto a este reactivo es 2:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k (M)^a \cdot (2M)^b}{k (M)^a \cdot (M)^b} = 4 \quad \rightarrow \quad 2^b = 2^2 \quad \rightarrow \quad b = 2$$

La ley de velocidad de la reacción es, $v = k [\text{NO}_2]^2$.

La respuesta correcta es la **c**.

1.135. Para una reacción de primer orden:

- a) La constante de velocidad no tiene unidades.
- b) Las unidades de la constante de velocidad son mol L⁻¹ s⁻¹.
- c) Las unidades de la constante de velocidad son mol L⁻¹.
- d) Las unidades de la constante de velocidad son s⁻¹.

(O.Q.L. Valencia 2014)

La ecuación de velocidad correspondiente a una reacción de primer orden es:

$$v = k [A]$$

La expresión de la constante de velocidad y sus unidades son:

$$k = \frac{v}{[A]} \quad \text{y las unidades son} \quad \frac{\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{\text{mol L}^{-1}} = \text{s}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.136. Para una determinada reacción, la velocidad se hace el doble cuando la temperatura aumenta de 10 °C a 18 °C. ¿Cuál es la energía de activación de dicha reacción?

- a) 4,04 · 10⁻⁴ J mol⁻¹
- b) -4,04 · 10⁻⁴ J mol⁻¹
- c) -59,32 J mol⁻¹
- d) 59,32 kJ mol⁻¹
- e) 585,10 kJ mol⁻¹

(O.Q.N. Madrid 2015)

La constante de velocidad es directamente proporcional a la velocidad de reacción, por lo tanto, la relación entre velocidades es la misma que la relación entre constantes de velocidad, 2/1.

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (1889), conociendo las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas diferentes, se puede obtener su energía de activación:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

El valor de la energía de activación cuando la velocidad se duplica es:

$$\ln 2 = \frac{E_A}{8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{(10 + 273,15) \text{ K}} - \frac{1}{(18 + 273,15) \text{ K}} \right)$$

Se obtiene, $E_A = 59,32 \text{ kJ mol}^{-1}$.

La respuesta correcta es la **d**.

(Cuestión similar a las propuestas en La Rioja 2009 y 2011 y otras).

1.137. Una reacción de primer orden tiene una vida media, $t_{1/2}$, de 46,2 min a 25 °C y 2,60 min a 102 °C. La energía de activación de la reacción (en kJ mol⁻¹) es:

- a) 3 518
- b) -34,69
- c) 34,69
- d) 4,35
- e) -4,35

(O.Q.N. Madrid 2015)

La ecuación que relaciona la constante de velocidad y la vida media para una reacción de primer orden es:

$$\ln 2 = k t_{1/2}$$

Las constantes de velocidad a 25 °C y 102 °C son, respectivamente:

$$k_{25\text{ °C}} = \frac{\ln 2}{46,2 \text{ min}} = 0,0150 \text{ min}^{-1} \quad k_{102\text{ °C}} = \frac{\ln 2}{2,60} = 0,267 \text{ min}^{-1}$$

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (1889), conociendo las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas diferentes, se puede obtener su energía de activación:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

El valor de la energía de activación es:

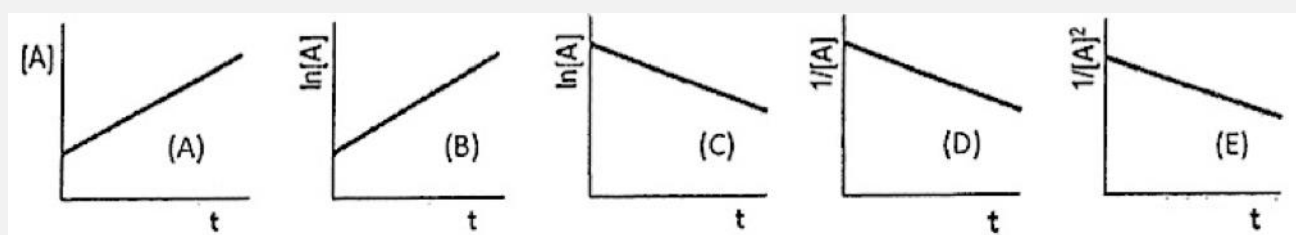
$$\ln \left(\frac{0,267 \text{ min}^{-1}}{0,0150 \text{ min}^{-1}} \right) = \frac{E_A}{8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{(25 + 273,15) \text{ K}} - \frac{1}{(102 + 273,15) \text{ K}} \right)$$

Se obtiene, $E_A = 34,8 \text{ kJ mol}^{-1}$

La respuesta correcta es la c.

(Cuestión similar a la propuesta en Tarazona 2003).

1.138. ¿Qué gráfico representa el comportamiento de una reacción de primer orden?



a)

b)

c)

d)

e)

(O.Q.N. Madrid 2015)

La ecuación que la relaciona la cantidad de reactivo con el tiempo en una reacción de primer orden es:

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

que de forma linealizada se puede escribir como:

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - k t$$

Si se representa $\ln [A]$ vs. t se obtiene una línea recta cuya pendiente es $-k$ y su ordenada en el origen $\ln [A]_0$. De todas las gráficas propuestas la que describe ese comportamiento es la C.

La respuesta correcta es la c.

1.139. Sea la reacción en fase gaseosa $A(g) + 2 B(g) \rightarrow \text{Productos (g)}$, cuya ecuación de velocidad viene dada por la expresión:

$$v = k[A][B].$$

Señale cuál de estas afirmaciones es verdadera:

- Al disminuir el volumen a la mitad, manteniendo constante la temperatura, la velocidad de reacción se hace la mitad.
- Al expandir su volumen tres veces, manteniendo constante la temperatura, la velocidad de reacción se hace seis veces más pequeña.
- Las unidades de k son $s^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$.
- No es posible que esa sea la ecuación de velocidad porque la estequiometría de la reacción es 1:2.

(O.Q.L. Asturias 2015)

Sustituyendo en la ecuación de velocidad se obtiene:

$$v_1 = k[A][B] = k \left(\frac{n_A}{V} \right) \cdot \left(\frac{n_B}{V} \right)$$

- a) Falso. Si el volumen se reduce a la mitad, $V' = V/2$, la ecuación de velocidad queda como:

$$v_2 = k \left(\frac{n_A}{(V/2)} \right) \cdot \left(\frac{n_B}{(V/2)} \right) = 4 k \left(\frac{n_A}{V} \right) \cdot \left(\frac{n_B}{V} \right)$$

La relación entre ambas velocidades es:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{4 k \left(\frac{n_A}{V} \right) \cdot \left(\frac{n_B}{V} \right)}{k \left(\frac{n_A}{V} \right) \cdot \left(\frac{n_B}{V} \right)} = 4$$

- b) Falso. Si el volumen se expande triple, $V' = 3V$, la ecuación de velocidad queda como:

$$v_3 = k \left(\frac{n_A}{3V} \right) \cdot \left(\frac{n_B}{3V} \right) = \frac{k}{9} \left(\frac{n_A}{V} \right) \cdot \left(\frac{n_B}{V} \right)$$

La relación entre ambas velocidades es:

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{\frac{k}{9} \left(\frac{n_A}{V} \right) \cdot \left(\frac{n_B}{V} \right)}{k \left(\frac{n_A}{V} \right) \cdot \left(\frac{n_B}{V} \right)} = \frac{1}{9}$$

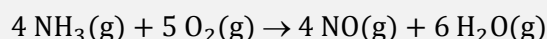
- c) **Verdadero.** La expresión de la constante de velocidad y sus unidades son:

$$k = \frac{v}{[A][B]} \quad \text{y las unidades son} \quad \frac{\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(\text{mol L}^{-1})^2} = \text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

- d) Falso. Los órdenes de la ecuación de velocidad solo coinciden con los coeficientes estequiométricos en las reacciones elementales, es decir, aquellas que transcurren en una única etapa.

La respuesta correcta es la c.

1.140. Una de las etapas en el procedimiento de producción de ácido nítrico es la oxidación de amoníaco según la siguiente ecuación:



Si el agua gaseosa aparece con una velocidad de $0,025 \text{ M min}^{-1}$, ¿a qué velocidad desaparece el amoníaco?

- a) $0,0040 \text{ M min}^{-1}$
- b) $0,017 \text{ M min}^{-1}$
- c) $0,038 \text{ M min}^{-1}$
- d) $0,150 \text{ M min}^{-1}$

(O.Q.L. La Rioja 2015)

La velocidad de reacción es:

$$v = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = \frac{1}{5} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

La relación entre las velocidades de desaparición de NH_3 y formación de H_2O es:

$$\frac{1}{4} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} \quad \rightarrow \quad \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = \frac{2}{3} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

El valor de la velocidad de desaparición del NH_3 es:

$$\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = \frac{2}{3} \cdot (0,025 \text{ M min}^{-1}) = 0,017 \text{ M min}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **b**.

(En esta cuestión ha habido que corregir las unidades de la velocidad y es similar a la propuesta en La Rioja 2014).

1.141. La siguiente reacción es de primer orden respecto al N_2O_5 :



Si la vida media para esta reacción es de 19,0 min, ¿cuál es la constante de velocidad?

- a) $0,0158 \text{ min}^{-1}$
- b) $0,0263 \text{ min}^{-1}$
- c) $0,0365 \text{ min}^{-1}$
- d) $0,0526 \text{ min}^{-1}$

(O.Q.L. La Rioja 2015)

La vida media, $t_{1/2}$, se define como el tiempo que tarda la sustancia inicial en reducirse a la mitad:

$$[\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{2}$$

La ecuación de velocidad integrada para una reacción de primer orden es:

$$\ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]_0} = -k t$$

Sustituyendo en la ecuación queda como:

$$\ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0/2}{[\text{N}_2\text{O}_5]_0} = -k t_{1/2}$$

El valor de la constante de velocidad es:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{19,0 \text{ min}} = 3,65 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **c**.

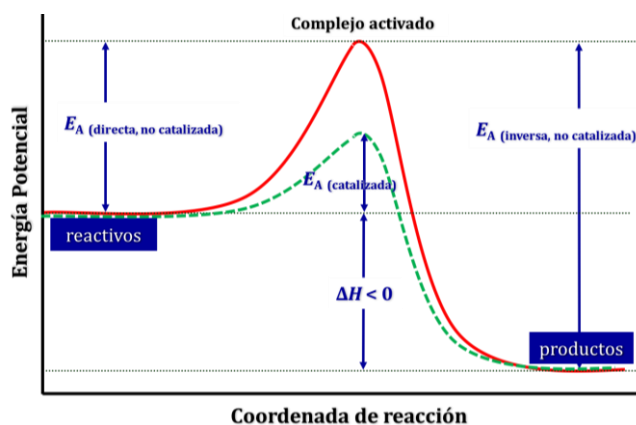
1.142. En relación a una reacción química, indique cuál de las siguientes afirmaciones no es cierta:

- La suma de los moles de los reactivos es igual a la suma de los moles de los productos.
- Un catalizador aumenta la velocidad de reacción sin modificar la entalpía de reacción.
- La reacción química exotérmica y en la que aumenta la entropía siempre será espontánea a cualquier temperatura.
- La proporción de producto de una reacción endotérmica en equilibrio químico se verá modificada al cambiar la temperatura.
- Un catalizador afecta a la energía de activación.

(O.Q.L. Madrid 2015)

a) **Falso**. El número de moles puede o no conservarse en una reacción química.

b-e) Verdadero. Como se observa en la gráfica, la adición de un catalizador a una reacción química disminuye la energía de activación de la misma sin modificar el valor de la entalpía de la reacción.



c) Verdadero. La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H^\circ < 0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S^\circ > 0$, aumenta el desorden

Se cumple que $|\Delta H| > |T\Delta S|$, entonces $\Delta G^\circ < 0$ y la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

d) Verdadero. Cualquier reacción en equilibrio, ya sea exotérmica o endotérmica, ve modificada las cantidades de sustancias presentes en el equilibrio al cambiar la temperatura.

La respuesta correcta es la **a**.

1.143. Sobre una reacción química irreversible se realizan diversas acciones, indique la que no afectaría a la velocidad de la reacción:

- Adición de un catalizador.
- Incremento de la temperatura.
- Disminución de la concentración de los reactivos.
- Eliminación de alguno de los productos de la reacción.

(O.Q.L. Valencia 2015)

Sea la reacción $A + B \rightarrow \text{Productos}$, cuya ecuación de velocidad viene dada por la expresión:

$$v = k[A][B]$$

a) Falso. Si se añade un catalizador a la reacción, disminuye la energía de activación de la misma, lo que hace aumentar la velocidad de la reacción.

b) Falso. De acuerdo con la expresión de Arrhenius (1889):

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

si se aumenta la temperatura de la reacción, aumenta el valor de la constante de velocidad de la misma, lo que hace aumentar la velocidad de la reacción.

c) Falso. De acuerdo con la ecuación de velocidad propuesta, si disminuye la concentración de alguno de los reactivos, disminuye la velocidad de la reacción.

d) **Verdadero**. De acuerdo con la ecuación de velocidad propuesta, la eliminación de alguno de los productos no afecta a la velocidad de la reacción.

La respuesta correcta es la **d**.

1.144. Cuando la cinética de la reacción $2A + 2B \rightarrow C$, fue estudiada usando el método de las concentraciones iniciales, se obtuvieron los datos de la tabla siguiente:

Ensayo	$[A]_0$ (mol L ⁻¹)	$[B]_0$ (mol L ⁻¹)	velocidad inicial de formación de C (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
1	0,060	0,040	$3,6 \cdot 10^{-4}$
2	0,060	0,080	$7,2 \cdot 10^{-4}$
3	0,030	0,120	$5,4 \cdot 10^{-4}$

¿Cuál es la expresión de la ley de velocidad para esta reacción?

a) $v = k[A]^2[B]$

b) $v = k[A][B]$

c) $v = k[A][B]^2$

d) $v = k[A]^2[B]^2$

(O.Q.N. Alcalá 2016)

La ecuación de velocidad es:

$$v = k[A]^a[B]^b$$

Relacionando las velocidades de los experimentos 2 y 1 se obtiene el orden parcial respecto de B:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{7,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}} = \frac{k(0,060 \text{ M})^a \cdot (0,080 \text{ M})^b}{k(0,060 \text{ M})^a \cdot (0,040 \text{ M})^b} \rightarrow 2^b = 2 \rightarrow b = 1$$

Relacionando las velocidades de los experimentos 3 y 1 se obtiene el orden parcial respecto de A:

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{5,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}} = \frac{k(0,030 \text{ M})^a \cdot (0,120 \text{ M})^b}{k(0,060 \text{ M})^a \cdot (0,040 \text{ M})^b} \rightarrow 0,5^a \cdot 3^b = 0,5 \rightarrow a = 1$$

La ley de velocidad de la reacción es, $v = k[A][B]$.

La respuesta correcta es la **b**.

1.145. Si se observa la velocidad de una reacción química a lo largo del tiempo, se puede comprobar que:

- Será constante una vez iniciada la reacción aunque varíe la temperatura.
- La reacción puede autoacelerarse si es exotérmica.
- Aumentará conforme se aproxime el final de la reacción.
- Las reacciones químicas transcurren siempre a la velocidad de la luz.

(O.Q.L. Murcia 2016)

a) Falso. La velocidad de una reacción depende de la constante de velocidad, k , y esta aumenta con la temperatura de acuerdo con la expresión de Arrhenius (1889):

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

siendo, k_0 = factor preexponencial y E_A = energía de activación, los llamados parámetros cinéticos de la reacción.

b) **Verdadero**. Si la reacción es exotérmica, el calor desprendido en la misma hará que aumente la temperatura y con ello la constante de velocidad y la velocidad de la reacción.

c) Falso. Sea la reacción $A \rightarrow \text{Productos}$, cuya ecuación de velocidad viene dada por la expresión:

$$v = k[A]$$

De acuerdo con la ecuación de velocidad propuesta, conforme avanza la reacción disminuye $[A]$, por lo tanto, disminuye la velocidad de la reacción.

d) Falso. La propuesta es absurda.

La respuesta correcta es la **b**.

1.146. En una reacción química se añade un catalizador positivo, con lo que la velocidad de la reacción directa se hace 50 veces mayor. ¿Cuánto modificará la constante de velocidad de la reacción inversa?

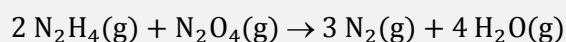
- No se puede estimar porque no se conoce la energía de activación inversa.
- 50 veces mayor.
- Dependerá de la concentración de producto.
- No se modificará.

(O.Q.L. La Rioja 2016)

La adición de un catalizador disminuye por igual la energía de activación tanto de la reacción directa como la de la reacción inversa, por lo que si la velocidad de la reacción directa se hace 50 veces mayor, la velocidad de la reacción inversa y, por lo tanto, la constante de velocidad, también se hacen **50 veces mayor**.

La respuesta correcta es la **b**.

1.147. Considere la siguiente reacción:



Si la hidracina desaparece a una velocidad de $0,12 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, ¿a qué velocidad aparece el nitrógeno?

- $0,18 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$
- $0,12 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$
- $0,080 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$
- $0,36 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$

(O.Q.L. La Rioja 2016)

La velocidad de reacción es:

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{H}_4]}{dt} = \frac{d[\text{N}_2\text{O}_4]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

La relación entre las velocidades de desaparición de N_2H_4 y formación de N_2 es:

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{H}_4]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{N}_2]}{dt} \quad \rightarrow \quad \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{3}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{H}_4]}{dt}$$

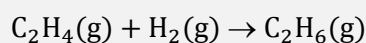
El valor de la velocidad de aparición del N_2 es:

$$\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{3}{2} \cdot (0,12 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}) = 0,18 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

La respuesta correcta es la a.

(Cuestión similar a las propuestas en La Rioja 2014 y 2015).

1.148. Para la hidrogenación del etileno a etano, en fase gaseosa, según la ecuación:



se ha obtenido experimentalmente la ecuación de velocidad, $v = k[\text{C}_2\text{H}_4][\text{H}_2]$.

Manteniendo constante la temperatura, se comprime la mezcla reaccionante hasta que la presión total se hace tres veces mayor. ¿Cuánto aumentará la velocidad?

- a) Nueve veces.
- b) Tres veces.
- c) Disminuye tres veces.
- d) No depende de la presión total.

(O.Q.L. La Rioja 2016)

La expresión de la ecuación de velocidad es:

$$v_1 = k[\text{C}_2\text{H}_4][\text{H}_2] = k \left(\frac{n_{\text{C}_2\text{H}_4}}{V} \right) \cdot \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{V} \right)$$

A temperatura constante, si se comprime la mezcla de forma que la presión se haga tres veces mayor, quiere decir que el volumen se reduce a la tercera parte.

a) Falso. Si el volumen se reduce de forma que, $V' = V/3$, la ecuación de velocidad queda como:

$$v_2 = k \left(\frac{n_{\text{C}_2\text{H}_4}}{(V/3)} \right) \cdot \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{(V/3)} \right) = 9 k \left(\frac{n_{\text{C}_2\text{H}_4}}{V} \right) \cdot \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{V} \right)$$

La relación entre ambas velocidades es:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{9 k \left(\frac{n_{\text{C}_2\text{H}_4}}{V} \right) \cdot \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{V} \right)}{k \left(\frac{n_{\text{C}_2\text{H}_4}}{V} \right) \cdot \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{V} \right)} = 9$$

La respuesta correcta es la a.

1.149. Considere la reacción elemental $2 \text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$. Sabiendo que la velocidad de la reacción vale $1,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ si $[\text{A}] = 0,300 \text{ M}$ y $[\text{B}] = 0,100 \text{ M}$, ¿cuál es el valor de la constante de velocidad en estas condiciones?

- a) $0,133 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- b) $0,133 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$
- c) $0,133 \text{ L}^3 \text{ mol}^{-3} \text{ s}^{-1}$
- d) $0,133 \text{ s}^{-1}$

(O.Q.L. Madrid 2016)

Como se trata de una reacción elemental, la ecuación de velocidad de la reacción es:

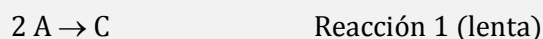
$$v = k [A]^2[B]$$

Sustituyendo los datos propuestos en la ecuación se obtiene el valor de la constante de velocidad, k :

$$k = \frac{1,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0,300 \text{ mol L}^{-1})^2 \cdot (0,100 \text{ mol L}^{-1})} = 0,133 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **b**.

1.150. Se sabe que la reacción: $2 A + 3 B \rightarrow D + E$, transcurre a través de las siguientes etapas:



Indique cuál de las siguientes afirmaciones es verdadera:

- La reacción global es una reacción elemental.
- La cinética de la reacción 2 determina la velocidad de la reacción global.
- La velocidad de la reacción responde a la expresión, $v = -\Delta[D]/\Delta t$.
- Ninguna de las anteriores.

(O.Q.L. Madrid 2016)

a) Falso. Si la reacción transcurre por etapas no puede tratarse de una reacción elemental.

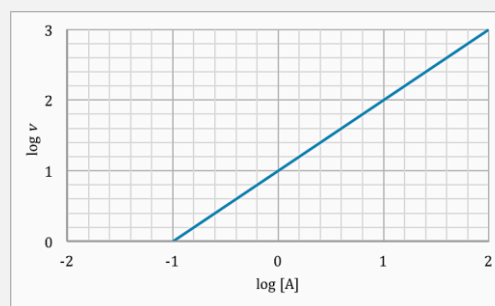
b-c) Falso. Esa ecuación de velocidad es incorrecta. En un mecanismo de reacción la etapa más lenta es la determinante de la velocidad de la reacción. En este caso, la reacción 1, que al ser una etapa elemental hace que la ecuación de velocidad de la reacción sea:

$$v = k [A]^2$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.151. Se estudia la reacción química $A \rightarrow B$ y se mide la velocidad de reacción para diferentes concentraciones de A. Los valores obtenidos se muestran en la gráfica (ejes en escala logarítmica). De acuerdo a esta información, se puede establecer que esta reacción es:

- De orden cero.
 - De primer orden.
 - De segundo orden y en presencia de un catalizador.
 - De segundo orden y en ausencia de un catalizador.
- ¿Qué gráfico representa el comportamiento de una reacción de primer orden?



(O.Q.L. Madrid 2016)

La ecuación de velocidad para una **reacción de primer orden** es:

$$v = k C_A$$

aplicando logaritmos a esa expresión se obtiene:

$$\log v = \log C_A + \log k$$

Si se representa $\log v$ vs. $\log C_A$ se obtiene una **línea recta** de **pendiente 1** y ordenada en el origen $\log k$.

La respuesta correcta es la **b**.

1.152. La ecuación de Arrhenius proporciona la dependencia de k con la temperatura:

$$k = k_0 \exp(-E_A/RT)$$

siendo:

k = constante de velocidad, T = temperatura absoluta, R = constante de los gases,

k_0 = factor preexponencial o factor de frecuencia, E_A = energía de activación.

Si se representa gráficamente $\ln k$ frente a $1/T$, se obtiene una recta cuya pendiente es:

- a) k_0
- b) $-E_A/R$
- c) E_A/R
- d) E_A/RT

(O.Q.L. Valencia 2016)

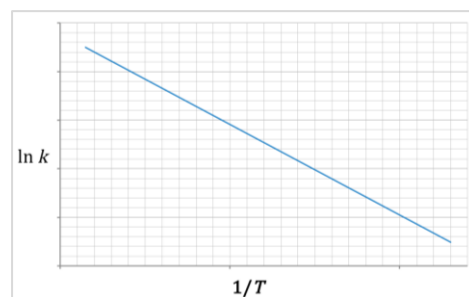
Aplicando logaritmos a la ecuación dada se obtiene:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT}$$

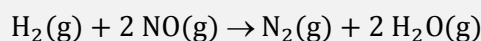
Se observa que si se representa gráficamente $\ln k$ frente a $1/T$ se obtiene una recta cuya pendiente es $-E_A/R$.

La respuesta correcta es la c.

(Cuestión similar a la propuesta en Galicia 2012).



1.153. Para la reacción:



la ley de velocidad es:

$$v = k[\text{H}_2][\text{NO}]^2.$$

A una temperatura dada, ¿cuál es el efecto en la velocidad de reacción si la concentración de H_2 se duplica y la de NO se divide por dos?

- a) La velocidad de reacción se divide por dos.
- b) La velocidad de reacción permanece constante.
- c) La velocidad de reacción se dobla.
- d) La velocidad de reacción se multiplica por 8.

(O.Q.L. Valencia 2016)

Sustituyendo en la ecuación de velocidad se obtiene:

$$v_1 = k c_{\text{H}_2} (c_{\text{NO}})^2$$

Si se cambian las concentraciones, la ecuación de velocidad queda como:

$$v_2 = k (2 c_{\text{H}_2}) \left(\frac{c_{\text{NO}}}{2}\right)^2 = \frac{k}{2} (c_{\text{H}_2}) (c_{\text{NO}})^2$$

La relación entre ambas velocidades es:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\frac{k}{2} (c_{\text{H}_2}) (c_{\text{NO}})^2}{k (c_{\text{H}_2}) (c_{\text{NO}})^2} = \frac{1}{2}$$

La respuesta correcta es la a.

1.154. El carbono arde espontáneamente a temperatura ambiente en atmósfera de dióxígeno liberando una gran cantidad de calor. Sin embargo, a 25 °C, un montón de carbón rodeado de aire (que contiene un 21 % de dióxígeno), permanece aparentemente inalterable, sin reacción alguna. Esto puede ser debido a que:

- La concentración de dióxígeno es pequeña para que comience a arder.
- Se necesita la presencia de un catalizador (por ejemplo, el polvo de carbón) para que las colisiones de las moléculas de dióxígeno con el carbono tengan la orientación adecuada.
- Se necesita un iniciador que haga que las colisiones sean eficaces.
- Se necesita aportar una energía superior a la energía de activación para que comience la reacción.

(O.Q.L. Asturias 2016)

El que el carbono no reaccione con el oxígeno a temperatura ambiente es debido a que para que comience dicha reacción **es necesario un aporte de energía superior a la energía de activación** de la reacción.

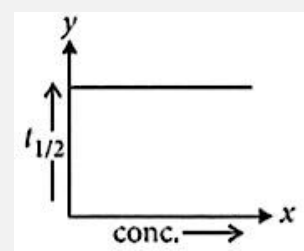
La respuesta correcta es la **d**.

1.155. Dada la gráfica $t_{1/2}$ frente a la concentración del reactivo (x) que se muestra a continuación:

Se puede afirmar que la reacción es de orden:

- 0
- 1
- 2
- Ninguna de la anteriores.

(Nota. $t_{1/2}$ es el tiempo necesario para que la concentración inicial del reactivo se reduzca a la mitad.



(O.Q.N. El Escorial 2017)

- La ecuación de velocidad integrada para una reacción de orden 0 es:

$$[X] = [X]_0 + k t$$

La vida media, $t_{1/2}$, se define como el tiempo que tarda la sustancia inicial en reducirse a la mitad:

$$[X] = \frac{[X]_0}{2}$$

Sustituyendo en la ecuación queda como:

$$\frac{[X]_0/2}{[X]_0} = -k t_{1/2} \quad \text{se obtiene} \quad t_{1/2} = -\frac{\ln 2}{k}$$

La gráfica corresponde a una recta con pendiente negativa.

- La ecuación de velocidad integrada para una **reacción de orden 1** es:

$$\ln[X] = \ln[X]_0 - k t$$

La vida media, $t_{1/2}$, se define como el tiempo que tarda la sustancia inicial en reducirse a la mitad:

$$C = \frac{[X]_0}{2}$$

Sustituyendo en la ecuación queda como:

$$\ln \frac{[X]_0/2}{[X]_0} = -k t_{1/2} \quad \text{se obtiene} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Como se observa, $t_{1/2}$ es constante. La gráfica corresponde a una recta con pendiente nula.

▪ La ecuación de velocidad integrada para una reacción de orden 2 es:

$$\frac{1}{[X]} - \frac{1}{[X]_0} = k t$$

La vida media, $t_{1/2}$, se define como el tiempo que tarda la sustancia inicial en reducirse a la mitad:

$$[X] = \frac{[X]_0}{2}$$

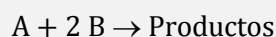
Sustituyendo en la ecuación de velocidad:

$$\frac{2}{[X]_0} - \frac{1}{[X]_0} = k t_{1/2} \quad \text{se obtiene} \quad t_{1/2} = \frac{1}{k [X]_0}$$

Como se observa, $t_{1/2}$ no es constante ya que depende de $[X]_0$.

La respuesta correcta es la **b**.

1.156. ¿Cuál es la ley de velocidad de la siguiente reacción?



$[A]_0$ (M)	$[B]_0$ (M)	velocidad inicial ($M s^{-1}$)
0,050	0,100	0,085
0,050	0,200	0,170
0,100	0,300	0,510

- a) $v = k[A]$
 b) $v = k[B]$
 c) $v = k[A][B]$
 d) $v = k[A][B]^2$

(O.Q.N. El Escorial 2017)

La ecuación de velocidad es:

$$v = k[A]^a[B]^b$$

Relacionando las velocidades de los experimentos 2 y 1 se obtiene el orden parcial respecto de B:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{0,170 \text{ M s}^{-1}}{0,085 \text{ M s}^{-1}} = \frac{k (0,050 \text{ M})^a \cdot (0,200 \text{ M})^b}{k (0,050 \text{ M})^a \cdot (0,100 \text{ M})^b} \rightarrow 2^b = 2 \rightarrow b = 1$$

Relacionando las velocidades de los experimentos 3 y 1 se obtiene el orden parcial respecto de A:

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{0,510 \text{ M s}^{-1}}{0,085 \text{ M s}^{-1}} = \frac{k (0,100 \text{ M})^a \cdot (0,300 \text{ M})^b}{k (0,050 \text{ M})^a \cdot (0,100 \text{ M})^b} \rightarrow 2^a \cdot 3^b = 6 \rightarrow a = 1$$

La ley de velocidad de la reacción es, $v = k[A][B]$.

La respuesta correcta es la **c**.

1.157. El orden parcial de reacción de una especie es:

- a) El exponente de la concentración de esa especie en la ecuación de velocidad.
 b) El coeficiente estequiométrico de una especie en la reacción.
 c) Un número aleatorio.
 d) La posición en que aparece en la reacción.

(O.Q.L. Extremadura 2017)

La velocidad de una reacción $A \rightarrow B$ se define como:

$$v = k [A]^a$$

donde k es la constante cinética o de velocidad, $[A]$ es la concentración molar del reactivo A y a , **el exponente de la concentración, es el orden parcial** de la reacción respecto a dicho reactivo.

La respuesta correcta es la **a**.

1.158. Una reacción química con una energía de activación alta significa que:

- Será lenta a temperatura ambiente.
- Será rápida a temperatura ambiente.
- No le influye la temperatura.
- No se produce.

(O.Q.L. Extremadura 2017)

En la expresión de Arrhenius (1889):

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

aparecen, k_0 = factor preexponencial y E_A = energía de activación, los llamados parámetros cinéticos de la reacción.

La energía de activación representa la barrera de energía que deben superar los reactivos para convertirse en productos, y si esta es elevada quiere decir que **la reacción es lenta a temperatura ambiente**.

La respuesta correcta es la **a**.

1.159. Se define la catálisis heterogénea como aquella en que:

- Catalizador y sustrato están en la misma fase.
- Catalizador y sustrato son líquidos.
- Catalizador y sustrato son gases.
- Catalizador y sustrato se encuentran en distinta fase.

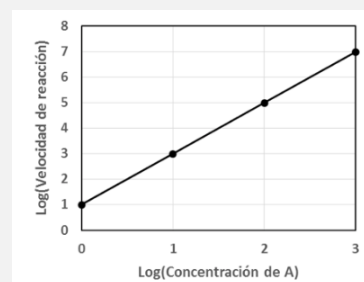
(O.Q.L. Extremadura 2017)

En la **catálisis heterogénea** el **catalizador** tiene diferente estado de agregación que el **sustrato** por lo que se encuentran en **distinta fase**.

La respuesta correcta es la **d**.

1.160. Se estudia la reacción química $A \rightarrow B$ y se mide la velocidad de reacción para diferentes concentraciones de A. Los valores obtenidos se muestran en la gráfica (ejes en escala logarítmica). La cinética de la reacción es:

- De orden cero.
- De segundo orden.
- De primer orden y en presencia de un catalizador.
- De segundo orden y en ausencia de un catalizador.



(O.Q.L. Madrid 2017)

La ecuación de velocidad para una **reacción de segundo orden** es:

$$v = k C_A^2$$

aplicando logaritmos a esa expresión se obtiene:

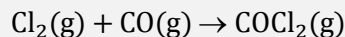
$$\log v = 2 \log C_A + \log k$$

Si se representa $\log v$ vs. $\log C_A$ se obtiene una **línea recta** de **pendiente 2** y ordenada en el origen $\log k$.

La respuesta correcta es la **b**.

(Cuestión similar a la propuesta en Madrid 2016).

1.161. La ecuación química correspondiente a producción de fosgeno es:



y la ecuación cinética viene dada por la expresión:

$$v = k [\text{Cl}_2]^{3/2} [\text{CO}]$$

Las unidades de la constante cinético serán:

- a) $\text{M}^{-3/2} \text{s}^{-1}$
- b) $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
- c) $\text{M}^{+1} \text{s}^{-1}$
- d) $\text{M}^{-5/2} \text{s}^{-1}$

(O.Q.L. La Rioja 2017)

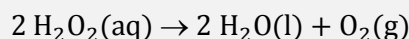
La expresión de la constante de cinética y sus unidades son:

$$k = \frac{v}{[\text{Cl}_2]^{3/2} [\text{CO}]} \quad \text{y las unidades son} \quad \frac{\text{M s}^{-1}}{(\text{M})^{5/2}} = \text{M}^{-3/2} \text{s}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **a**.

(Cuestión similar a la propuesta en Murcia 2000)

1.162. La descomposición acuosa de peróxido de hidrógeno en presencia de I^- (aq) y H^+ (aq) sucede según la reacción:



En un experimento se tomaron las siguientes medidas cinéticas:

$[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{M}$	$[\text{I}^-]/\text{M}$	$[\text{H}^+]/\text{M}$	$v_0/\text{M s}^{-1}$
0,20	0,010	0,010	$2,0 \cdot 10^{-3}$
0,40	0,010	0,010	$4,0 \cdot 10^{-3}$
0,20	0,020	0,010	$8,0 \cdot 10^{-3}$
0,20	0,020	0,020	$1,6 \cdot 10^{-2}$

Indique si hay catalizador(es), cuál es la ecuación cinética y qué especie reactiva se consumirá antes:

- a) Sí, $v = k [\text{H}_2\text{O}_2]$, I^- (aq)
- b) Sí, $v = k [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{I}^-] [\text{H}^+]$, H^+ (aq)
- c) No, $v = k [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{I}^-]^2 [\text{H}^+]$, I^- (aq)
- d) Sí, $v = k [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{I}^-]^2 [\text{H}^+]$, H_2O_2 (aq)

(O.Q.L. La Rioja 2017)

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k [\text{H}_2\text{O}_2]^a [\text{I}^-]^b [\text{H}^+]^c$$

Sustituyendo los valores para cada experimento:

$$v_1 = k (0,20 \text{ M})^a \cdot (0,010 \text{ M})^b \cdot (0,010 \text{ M})^c = 2,0 \cdot 10^{-3}$$

$$v_2 = k (0,40 \text{ M})^a \cdot (0,010 \text{ M})^b \cdot (0,010 \text{ M})^c = 4,0 \cdot 10^{-3}$$

$$v_3 = k (0,20 \text{ M})^a \cdot (0,020 \text{ M})^b \cdot (0,010 \text{ M})^c = 8,0 \cdot 10^{-3}$$

$$v_4 = k (0,20 \text{ M})^a \cdot (0,020 \text{ M})^b \cdot (0,020 \text{ M})^c = 1,6 \cdot 10^{-2}$$

Relacionando las velocidades se obtienen los órdenes de reacción respecto a cada reactivo.

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k (0,40 \text{ M})^a \cdot (0,010 \text{ M})^b \cdot (0,010 \text{ M})^c}{k (0,20 \text{ M})^a \cdot (0,010 \text{ M})^b \cdot (0,010 \text{ M})^c} = \frac{4,0 \cdot 10^{-3}}{2,0 \cdot 10^{-3}} \rightarrow 2^a = 2 \rightarrow a = 1$$

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{k (0,20 \text{ M})^a \cdot (0,020 \text{ M})^b \cdot (0,010 \text{ M})^c}{k (0,20 \text{ M})^a \cdot (0,010 \text{ M})^b \cdot (0,010 \text{ M})^c} = \frac{8,0 \cdot 10^{-3}}{2,0 \cdot 10^{-3}} \rightarrow 2^b = 2^2 \rightarrow b = 2$$

$$\frac{v_4}{v_3} = \frac{k (0,20 \text{ M})^a \cdot (0,020 \text{ M})^b \cdot (0,020 \text{ M})^c}{k (0,20 \text{ M})^a \cdot (0,020 \text{ M})^b \cdot (0,010 \text{ M})^c} = \frac{1,6 \cdot 10^{-2}}{8,0 \cdot 10^{-3}} \rightarrow 2^c = 2 \rightarrow c = 1$$

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]^2[\text{H}^+]$$

Sí que existen catalizadores, las especies I^- y H^+ .

La única especie reactiva que hay es H_2O_2 , ya que los catalizadores no se consumen.

La respuesta correcta es la **d**.

1.163. Si se añade un catalizador sólido a una reacción química entre gases:

- No modificará la velocidad, ya que es sólido.
- Aumentará la velocidad de reacción, pero sin modificar la constante de velocidad.
- Aumentará la velocidad de reacción, pues modifica la constante de velocidad.
- Modificará la constante de equilibrio, pero no la velocidad.

(O.Q.L. Valencia 2017)

Si se añade un catalizador a una reacción disminuye la energía activación de la reacción. De acuerdo con la expresión de Arrhenius (1889) si la energía de activación disminuye, la constante k aumenta.

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Suponiendo que la ecuación de velocidad de la reacción sea:

$$v = k[\text{A}].$$

se cumple que si k aumenta, la velocidad de la reacción aumenta.

La respuesta correcta es la **a**.

1.164. De las siguientes afirmaciones seleccione la que sea correcta:

- El orden de reacción ha de ser un número entero y positivo.
- El tiempo de vida medio de una reacción de orden 1 es inversamente proporcional a la concentración inicial de reactivo.
- El orden de reacción aumenta con la temperatura.
- En una etapa elemental, el orden de reacción coincide con la molecularidad.

(O.Q.L. Valencia 2017)

La velocidad de reacción se define como la cantidad de sustancia formada o transformada por unidad de tiempo. Las unidades de la velocidad en el S.I. son $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ y no dependen del orden de reacción.

a) Incorrecto. Desde el punto de vista experimental, el orden de una reacción puede tener cualquier valor.

b) Incorrecto. En una reacción de primer orden la ecuación de velocidad integrada es:

$$\ln \frac{[\text{A}]}{[\text{A}]_0} = -k t$$

y la relación existente entre la constante de velocidad y la vida media viene dada por la ecuación:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

y como se puede observar, el valor de $t_{1/2}$ no depende de $[A]_0$.

c) Incorrecto. En una reacción que transcurra en una etapa elemental, como por ejemplo:



solo entonces, los coeficientes estequiométricos coinciden con los órdenes de reacción respecto de cada uno de los reactivos.

La ecuación de velocidad correspondiente a la reacción es:

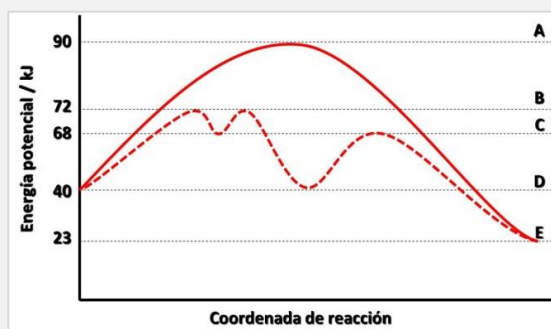
$$v = k [A]^a$$

donde a es el orden de la reacción, que como se puede observar, solo depende de la estequiometría de la reacción y para nada de la temperatura.

d) **Correcto.** La estequiometría de la reacción solo coincide con el orden de la misma en las **reacciones elementales**, **aquellas que transcurren en una única etapa.**

La respuesta correcta es la **d**.

1.165. En el siguiente diagrama de energía, la línea continua corresponde a la reacción no catalizada para la reacción $D \rightarrow E$. Los valores de la entalpía de la reacción y de las energías de activación directa e inversa, expresadas en kJ mol^{-1} , son respectivamente:



- a) 50, 23 y 50
- b) - 50, 67 y 23
- c) 17, 67 y 50
- d) - 17, 50 y 67

(O.Q.L. Valencia 2017)

Como se observa en la figura, las energías de activación son:

$$E_{A(\text{directa})} = (90 - 40) = 50 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{A(\text{inversa})} = (90 - 23) = 67 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La entalpía de la reacción puede calcularse a partir de la siguiente expresión:

$$\Delta H = E_{A(\text{directa})} - E_{A(\text{inversa})} = (50 - 67) = -17 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **d**.

1.166. En una reacción química de orden uno, ¿cuáles son las unidades de la velocidad de reacción en el S.I.?

- a) $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
- b) mol L s^{-1}
- c) s^{-1}
- d) Ninguna de las respuestas anteriores es correcta.

(O.Q.L. Valencia 2017)

La velocidad de reacción se define como la cantidad de sustancia formada o transformada por unidad de tiempo. Las unidades de la velocidad en el S.I. son $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ y no dependen del orden de reacción.

La respuesta correcta es la **a**.

1.167. La velocidad de una reacción dada entre dos reactivos A y B es:

$$v = k [A][B]^2$$

Si se reduce a la mitad el volumen del recipiente de la reacción, la velocidad:

- a) No se altera.
- b) Se duplica.
- c) Disminuye a la mitad.
- d) Se hace ocho veces mayor.

(O.Q.L. Asturias 2017)

La ecuación de velocidad correspondiente a la reacción es:

$$v_1 = k [A][B]^2 = k \left(\frac{n_A}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_B}{V}\right)^2$$

Si el volumen se reduce a la mitad, la ecuación de velocidad queda como:

$$v_2 = k \left(\frac{n_A}{V/2}\right) \cdot \left(\frac{n_B}{V/2}\right)^2 = 8k \left(\frac{n_A}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_B}{V}\right)^2$$

La relación entre ambas velocidades es:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{8k \left(\frac{n_A}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_B}{V}\right)}{k \left(\frac{n_A}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_B}{V}\right)} = 8 \quad \rightarrow \quad \text{la velocidad se hace 8 veces mayor}$$

La respuesta correcta es la **d**.

(Cuestión similar a la propuesta en Murcia 2008).

1.168. Para la reacción $A \rightarrow B$ se ha determinado experimentalmente que los valores de la velocidad de reacción ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$) son $4,80 \cdot 10^{-6}$, $1,92 \cdot 10^{-5}$ y $7,68 \cdot 10^{-5}$, para una concentración inicial de A de 0,02; 0,04 y 0,08 mol L^{-1} , respectivamente. El orden de esa reacción es:

- a) 0
- b) 1
- c) 2
- d) 2,5

(O.Q.L. Asturias 2017)

La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k [A]^a$$

siendo a el orden parcial respecto al reactivo A.

Relacionando las velocidades de las diferentes experiencias se obtiene el orden parcial respecto de A:

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{7,68 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{1,92 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}} = \frac{k (0,08 \text{ mol L}^{-1})^a}{k (0,04 \text{ mol L}^{-1})^a} \rightarrow 2^2 = 2^a \rightarrow a = 2$$

La respuesta correcta es la **c**.

1.169. Si la velocidad de una reacción química $A + B \rightarrow M$ viene dada por la expresión:

$$v = k [A][B]$$

se podrá afirmar para dicha reacción que:

- La constante de velocidad, k , viene expresada en las unidades $\text{mol}^2 \text{L}^{-2} \text{s}^{-1}$.
- El valor de k permanece constante a lo largo de la misma, aunque varíe la temperatura.
- El valor numérico de la velocidad permanece constante todo el tiempo que dure la reacción.
- El valor numérico de la velocidad disminuye con el tiempo de reacción si no se modifican las condiciones iniciales.

(O.Q.L. Asturias 2017)

a) Falso. Para esa reacción la expresión de la constante de velocidad y sus unidades son:

$$k = \frac{v}{[A][B]} \quad \text{las unidades son} \quad \frac{\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(\text{mol L}^{-1})^2} = \text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

b) Falso. La constante de velocidad de una reacción aumenta con la temperatura de acuerdo con la expresión de Arrhenius (1889):

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

siendo, k_0 = factor preexponencial y E_A = energía de activación, los llamados parámetros cinéticos de la reacción.

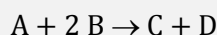
c) Falso. De acuerdo con la ecuación de velocidad propuesta, el valor de la velocidad depende de las concentraciones de los reactivos A y B.

d) **Verdadero**. El valor de la velocidad depende de las concentraciones actuales, por lo que estas, al disminuir **con el tiempo**, hacen que **la velocidad también disminuya**.

La respuesta correcta es la **d**.

2. PROBLEMAS de CINÉTICA QUÍMICA

2.1. De los datos que se proporcionan en la tabla siguiente, respecto de la reacción:



$[A]_0 \text{ mol L}^{-1}$	$[B]_0 \text{ mol L}^{-1}$	$v_0 \text{ (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$
$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$
$2,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$11,4 \cdot 10^{-7}$
$4,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$22,8 \cdot 10^{-7}$

¿Qué se puede deducir de los órdenes de reacción?

(Asturias 1997)

La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k [A]^a [B]^b$$

siendo a y b los órdenes parciales respecto a los reactivos A y B, respectivamente.

Relacionando las velocidades de las experiencias 1 y 2 se obtiene el orden parcial respecto de B:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{11,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{5,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}} = \frac{k (2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})^a \cdot (8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})^b}{k (2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})^a \cdot (4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})^b} \rightarrow 2^1 = 2^b \rightarrow b = 1$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 3 y 1 se obtiene el orden parcial respecto de A:

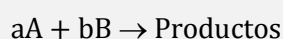
$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{22,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{5,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}} = \frac{k (4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})^a \cdot (4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})^b}{k (2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})^a \cdot (4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})^b} \rightarrow 2^2 = 2^a \rightarrow a = 2$$

El **orden total** de la reacción es, $(2 + 1) = 3$.

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k[A]^2[B]$$

2.2. Con el objeto de identificar la cinética de una reacción del tipo:



se determinaron en el laboratorio las velocidades iniciales de la reacción para distintos valores de concentración de los reactivos, siempre en las mismas condiciones de p y T . La siguiente tabla muestra los valores de cada uno de los parámetros medidos.

Experiencia	$[A]_0 \text{ (M)}$	$[B]_0 \text{ (M)}$	velocidad inicial (M s^{-1})
1	0,020	0,010	0,00044
2	0,020	0,020	0,00176
3	0,040	0,020	0,00352
4	0,040	0,040	0,01408

a) Encuentre el valor del orden de la reacción respecto del reactivo A, del B, y el total.

b) Determine la constante de velocidad de esta reacción.

c) Sabiendo que la constante de velocidad se multiplica por 74 cuando la temperatura a la que se realiza la reacción pasa de 300 a 400 K, calcule la energía de activación.

(Murcia 2001)

a) La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k [A]^a [B]^b$$

siendo a y b los órdenes parciales respecto a los reactivos A y B, respectivamente.

Relacionando las velocidades de las experiencias 4 y 3 se obtiene el orden parcial respecto de B:

$$\frac{v_4}{v_3} = \frac{0,01408 \text{ M s}^{-1}}{0,00352 \text{ M s}^{-1}} = \frac{k (0,040 \text{ M})^a \cdot (0,040 \text{ M})^b}{k (0,040 \text{ M})^a \cdot (0,020 \text{ M})^b} \rightarrow 2^2 = 2^b \rightarrow b = 2$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 3 y 2 se obtiene el orden parcial respecto de A:

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{0,00352 \text{ M s}^{-1}}{0,00176 \text{ M s}^{-1}} = \frac{k (0,040 \text{ M})^a \cdot (0,020 \text{ M})^b}{k (0,020 \text{ M})^a \cdot (0,020 \text{ M})^b} \rightarrow 2^1 = 2^a \rightarrow a = 1$$

Orden total de la reacción es, $(a + b) = 1 + 2 = 3$

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k[A][B]^2$$

b) A partir de los datos del experimento 4 se puede obtener el valor de la constante de velocidad:

$$k = \frac{v_4}{[A][B]^2} = \frac{0,01408 \text{ M s}^{-1}}{(0,040 \text{ M}) \cdot (0,040 \text{ M})^2} = 2,2 \cdot 10^2 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

y procediendo de igual forma para el resto de los experimentos se obtiene:

Experiencia	[A] ₀ (M)	[B] ₀ (M)	velocidad inicial (M s ⁻¹)	k (M ⁻² s ⁻¹)
1	0,020	0,010	0,00044	2,2 · 10 ²
2	0,020	0,020	0,00176	2,2 · 10 ²
3	0,040	0,020	0,00352	2,2 · 10 ²
4	0,040	0,040	0,01408	2,2 · 10 ²

En el caso de que los valores obtenidos en cada experimento para la constante de velocidad no hubiesen sido los mismos, se habría calculado el valor medio de los mismos.

c) De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (1889), conociendo las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas diferentes, se puede obtener su energía de activación:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

El valor de la energía de activación de la reacción es:

$$\ln 74 = \frac{E_A}{8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{300 \text{ K}} - \frac{1}{400 \text{ K}} \right)$$

Se obtiene, $E_A = 42,9 \text{ kJ mol}^{-1}$.

2.3. Para la descomposición del N_2O_5 se ha medido la constante de velocidad a las temperaturas de 25 °C y 55 °C, encontrándose valores de $3,46 \cdot 10^{-5}$ y $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Determine la energía de activación y la constante de velocidad a una temperatura de 0 °C.

(Galicia 2003)

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (1889), conociendo las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas diferentes, se puede obtener su energía de activación:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

El valor de la energía de activación de la reacción es:

$$\ln\left(\frac{1,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{3,46 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}}\right) = \frac{E_A}{8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{(25 + 273,15) \text{ K}} - \frac{1}{(55 + 273,15) \text{ K}}\right)$$

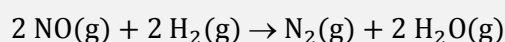
Se obtiene, $E_A = 102 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Para obtener el valor de la constante de velocidad a 0 °C, se sustituye el valor obtenido de E_A en la ecuación de Arrhenius:

$$\ln\left(\frac{3,46 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}}{k_{(273)}}\right) = \frac{102 \text{ kJ mol}^{-1}}{8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{273,15 \text{ K}} - \frac{1}{(25 + 273,15) \text{ K}}\right)$$

Se obtiene, $k_{(273)} = 7,99 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

2.4. Dada la siguiente reacción:



Calcule:

- La variación de entalpía estándar, así como el valor de esa entalpía para la reacción de 20,0 g de NO.
- ¿Se trata de una reacción espontánea?
- Si para la reacción anterior se han obtenido los siguientes datos:

Experiencia	[NO] mol L ⁻¹	[H ₂] mol L ⁻¹	velocidad inicial (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
1	0,100	0,100	$1,35 \cdot 10^{-2}$
2	0,200	0,100	$2,70 \cdot 10^{-2}$
3	0,200	0,200	$5,40 \cdot 10^{-2}$

Calcule la ecuación de velocidad, la constante cinética y la velocidad cuando [NO] = [H₂] = 0,150 M.

(Datos. $\Delta_f H^\circ$ (kJ mol⁻¹): NO(g) = 90,4; H₂O(g) = -241,8.

S° (J mol⁻¹ K⁻¹): NO(g) = 211; H₂O(g) = 188,7; H₂(g) = 131; N₂(g) = 192)

(Asturias 2005)

- La entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{NO}) = \\ &= \left(2 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-241,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) - \left(2 \text{ mol NO} \cdot \frac{90,4 \text{ kJ}}{\text{mol NO}}\right) = -664 \text{ kJ} \end{aligned}$$

No se tienen en cuenta los valores de $\Delta_f H^\circ$ del H₂(g) y N₂(g) ya que por convenio estos valores son nulos.

Relacionando la cantidad de NO y la entalpía de la reacción:

$$20,0 \text{ g NO} \cdot \frac{1 \text{ mol NO}}{30,0 \text{ g NO}} \cdot \frac{-664,4 \text{ kJ}}{2 \text{ mol NO}} = -221 \text{ kJ}$$

- La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S^\circ = \sum \nu_p S^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r S^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= 2 S^\circ(\text{H}_2\text{O}) + S^\circ(\text{N}_2)] - [2 S^\circ(\text{NO}) + 2 S^\circ(\text{H}_2)] = \\ &= \left(2 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{188,7 \text{ J}}{\text{K mol H}_2\text{O}}\right) + \left(1 \text{ mol N}_2 \cdot \frac{191,2 \text{ J}}{\text{K mol N}_2}\right) - \\ &- \left(2 \text{ mol NO} \cdot \frac{211 \text{ J}}{\text{K mol NO}}\right) - \left(2 \text{ mol H}_2 \cdot \frac{131 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol H}_2}\right) = -115 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

El valor de ΔG° para la reacción a 298 K es:

$$\Delta G^\circ = (-664 \text{ kJ mol}^{-1}) - [298 \text{ K} \cdot (-115 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -630 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un **proceso espontáneo a 298 K** ya que el valor de $\Delta G^\circ < 0$. No obstante, a temperaturas elevadas se cumple que $|\Delta H^\circ| < |T\Delta S^\circ|$, entonces $\Delta G^\circ > 0$ y el proceso se vuelve no espontáneo.

c) La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k [\text{NO}]^a [\text{H}_2]^b$$

siendo a y b los órdenes parciales respecto a los reactivos NO y H_2 , respectivamente.

Relacionando las velocidades de las experiencias 2 y 1 se obtiene el orden parcial respecto de A:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{2,70 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{1,35 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}} = \frac{k (0,200 \text{ mol L}^{-1})^a \cdot (0,100 \text{ mol L}^{-1})^b}{k (0,100 \text{ mol L}^{-1})^a \cdot (0,100 \text{ mol L}^{-1})^b} \rightarrow 2^1 = 2^a \rightarrow a = 1$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 3 y 2 se obtiene el orden parcial respecto de B:

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{5,40 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{2,70 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}} = \frac{k (0,200 \text{ mol L}^{-1})^a \cdot (0,200 \text{ mol L}^{-1})^b}{k (0,200 \text{ mol L}^{-1})^a \cdot (0,100 \text{ mol L}^{-1})^b} \rightarrow 2^1 = 2^b \rightarrow b = 1$$

La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k [\text{NO}][\text{H}_2]$$

Utilizando los datos del experimento 1 se puede obtener el valor de la constante cinética:

$$k = \frac{v}{[\text{NO}][\text{H}_2]} = \frac{1,35 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0,100 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,100 \text{ mol L}^{-1})} = 1,35 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

y procediendo de igual forma para el resto de los experimentos se obtiene el mismo valor.

El valor de la velocidad si $[\text{NO}] = [\text{H}_2] = 0,150 \text{ mol L}^{-1}$ es:

$$v = (1,35 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \cdot (0,150 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,150 \text{ mol L}^{-1}) = 2,70 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

2.5. Para la reacción $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$, se han obtenido los siguientes datos:

[A] (M)	0,10	0,20	0,20	0,30	0,30
[B] (M)	0,20	0,20	0,30	0,30	0,50
v_{inicial} (M s^{-1})	0,030	0,059	0,060	0,090	0,089

Calcule el orden de reacción con respecto tanto a A como a B, así como la constante de velocidad.

(Murcia 2007)

La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k [\text{A}]^a [\text{B}]^b$$

siendo a y b los órdenes parciales respecto a los reactivos A y B, respectivamente.

Relacionando las velocidades de las experiencias 1 y 2 se obtiene el orden parcial respecto de A:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{0,059 \text{ M s}^{-1}}{0,030 \text{ M s}^{-1}} = \frac{k (0,02 \text{ M})^a \cdot (0,02 \text{ M})^b}{k (0,01 \text{ M})^a \cdot (0,02 \text{ M})^b} \rightarrow 2^1 = 2^a \rightarrow a = 1$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 3 y 2 se obtiene el orden parcial respecto de B:

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{0,060 \text{ M s}^{-1}}{0,059 \text{ M s}^{-1}} = \frac{k (0,02 \text{ M})^a \cdot (0,03 \text{ M})^b}{k (0,02 \text{ M})^a \cdot (0,02 \text{ M})^b} \rightarrow 1 = 1,5^b \rightarrow b = 0$$

La ecuación de velocidad de la reacción es:

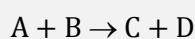
$$v = k[A]$$

A partir de los datos del experimento 1 se puede obtener el valor de la constante de velocidad:

$$k = \frac{v_1}{[A]} = \frac{0,030 \text{ M s}^{-1}}{0,10 \text{ M}} = 0,30 \text{ s}^{-1}$$

Procediendo de igual forma para el resto de los experimentos se obtienen valores similares de la constante.

2.6. Los siguientes datos corresponden a cuatro reacciones químicas del tipo general:



	E_A (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
Reacción 1	1,0	-2,0	0,20
Reacción 2	0,5	5,0	-0,80
Reacción 3	0,7	0,70	0,60
Reacción 4	1,5	-0,50	-0,30

- ¿Cuál es la reacción más rápida?
- ¿Qué reacciones son espontáneas?
- ¿Qué valores de la tabla se pueden modificar mediante la adición de un catalizador en cualquiera de las condiciones anteriores?

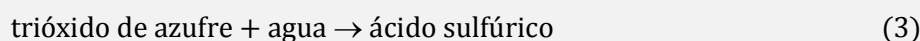
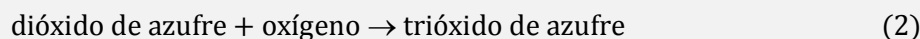
(Canarias 2007)

a) La reacción más rápida es aquella que tiene menor energía de activación, E_A . Por lo tanto, **la reacción más rápida es la 2.**

b) Una reacción es espontánea cuando en unas determinadas condiciones de presión y temperatura se cumple que $\Delta G < 0$. Como muestra la tabla, las reacciones 1 y 4 cumplen esa condición. Por lo tanto, **las reacciones 1 y 4 son espontáneas.**

c) **La presencia de un catalizador** en proceso produce un descenso en valor de la energía de activación sin modificar el valor de ninguna de las funciones termodinámicas. Por lo tanto, **solo modifica el valor de la energía de activación, E_A .**

2.7. El ácido sulfúrico puede obtenerse a partir de la tostación de la blenda (mineral cuyo principal componente es sulfuro de cinc), según el proceso:



a) ¿Cuántos kilogramos de blenda, con un 53,0 % de sulfuro de cinc se necesitan para obtener 200 kg de ácido sulfúrico 3,15 M? (Densidad del ácido sulfúrico $1,19 \text{ g cm}^{-3}$).

b) ¿Qué volumen ocupa el oxígeno necesario en la primera etapa, o de tostación, medido a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y $3,0 \text{ atm}$?

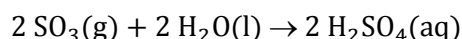
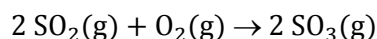
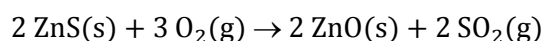
c) ¿Cuál es la molalidad y tanto por ciento en peso del ácido sulfúrico obtenido?

d) En la reacción (2) se observa que si la concentración inicial de dióxido de azufre se duplica, manteniendo constante la de oxígeno, la velocidad de reacción se multiplica por 8, mientras que si se mantiene constante la de dióxido de azufre y se triplica la de oxígeno, la velocidad de reacción se triplica. Calcule el orden de la reacción.

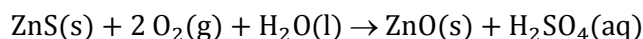
e) Si los valores de las constantes de velocidad de la reacción (2) son 0,550 a 600 K y 1,50 a 625 K, respectivamente, expresadas en las mismas unidades. ¿Cuál es la energía de activación de la reacción en el intervalo de temperaturas considerado?

(Asturias 2009) (Granada 2011)

a) Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones del proceso son:



La ecuación global del proceso es:



La masa de la disolución ácida es:

$$200 \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M} \cdot \frac{10^3 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}}{1 \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}}{1,19 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}} = 1,68 \cdot 10^5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}$$

La cantidad de H_2SO_4 que contiene la misma es:

$$1,68 \cdot 10^5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M} \cdot \frac{1 \text{ L H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}}{10^3 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}} \cdot \frac{3,15 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}} = 529 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

Relacionando H_2SO_4 con ZnS y blenda:

$$529 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol ZnS}}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 529 \text{ mol ZnS}$$

$$529 \text{ mol ZnS} \cdot \frac{97,4 \text{ g ZnS}}{1 \text{ mol ZnS}} \cdot \frac{1 \text{ kg ZnS}}{10^3 \text{ g ZnS}} \cdot \frac{100 \text{ kg blenda}}{53,0 \text{ kg ZnS}} = 97,2 \text{ kg blenda}$$

b) Relacionando blenda con O_2 :

$$529 \text{ mol ZnS} \cdot \frac{3 \text{ mol O}_2}{2 \text{ mol ZnS}} = 794 \text{ mol O}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(794 \text{ mol O}_2) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (20 + 273,15) \text{ K}}{3,0 \text{ atm}} = 6,4 \cdot 10^3 \text{ L O}_2$$

c) Tomando como base de cálculo 1,00 L de disolución 3,15 M se obtiene el porcentaje de H_2SO_4 :

$$\frac{3,15 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}} \cdot \frac{1 \text{ L H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}}{10^3 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}}{1,19 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}} \cdot \frac{98,1 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \cdot 100 = 25,9 \% \text{ H}_2\text{SO}_4$$

Las masas de disolución, soluto y disolvente de un litro disolución son, respectivamente:

$$1 \text{ L H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M} \cdot \frac{10^3 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}}{1 \text{ L H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}} \cdot \frac{1,19 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}}{1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}} = 1,19 \cdot 10^3 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}$$

$$3,15 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{98,1 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 309 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

$$1,19 \cdot 10^3 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M} - 309 \text{ g H}_2\text{SO}_4 = 881 \text{ g H}_2\text{O}$$

La molalidad de la disolución es:

$$\frac{3,15 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{881 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{10^3 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ kg H}_2\text{O}} = 3,57 \text{ mol kg}^{-1}$$

d) La ecuación general de velocidad para la reacción [2] viene dada por la expresión:

$$v = k [\text{SO}_2]^a [\text{O}_2]^b$$

siendo a y b los órdenes parciales respecto a los reactivos A y B, respectivamente.

Llamando $x = [\text{SO}_2]$ e $y = [\text{O}_2]$ se pueden escribir las siguientes ecuaciones para los diferentes experimentos:

- experimento 1: $v_1 = k (x)^a \cdot (y)^b = 1$

- experimento 2: $v_2 = k (2x)^a \cdot (y)^b = 8$

- experimento 3: $v_3 = k (x)^a \cdot (3y)^b = 3$

Relacionando las velocidades de los experimentos 1 y 2 se obtiene el orden parcial respecto de A:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k (2x)^a \cdot (y)^b}{k (x)^a \cdot (y)^b} = 8 \rightarrow 2^3 = 2^a \rightarrow a = 3$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 1 y 3 se obtiene el orden parcial respecto de B:

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{k (x)^a \cdot (3y)^b}{k (x)^a \cdot (y)^b} = 3 \rightarrow 3^1 = 3^b \rightarrow b = 1$$

El **orden total** de la reacción es, $(a + b) = 3 + 1 = 4$

e) De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (1889), conociendo las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas diferentes, se puede obtener su energía de activación:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

El valor de la energía de activación de la reacción es:

$$\ln\left(\frac{1,50 \text{ mol}^{-3} \text{ L}^3 \text{ s}^{-1}}{0,550 \text{ mol}^{-3} \text{ L}^3 \text{ s}^{-1}}\right) = \frac{E_A}{8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{600 \text{ K}} - \frac{1}{625 \text{ K}}\right)$$

Se obtiene, $E_A = 125 \text{ kJ mol}^{-1}$.

(Este problema fue propuesto completo en O.Q.N. Murcia 2000, en Granada 2011 se omite el apartado e y en Baleares 2008 se proponen los apartados a-c).

2.8. En una reacción del tipo $A + B \rightarrow C$ se obtiene experimentalmente que la ecuación de la velocidad es:

$$v = k[A][B] \quad \text{donde } k = A e^{-E_A/RT}$$

Se pide:

- Explique qué representa cada uno de los términos de la ecuación $k = A e^{-E_A/RT}$.
- ¿Cuál es el orden total de la reacción?
- Indique de forma razonada tres formas para aumentar la velocidad de la reacción.

(Canarias 2009)

a) En la expresión de Arrhenius (1889), $k = A e^{-E_A/RT}$

- k es la constante de velocidad.
- E_A es la energía de activación que indica la barrera de energía que deben superar los reactivos para convertirse en productos.
- A es el factor preexponencial o factor de frecuencia que está relacionado con la probabilidad de que el choque entre partículas se produzca con energía suficiente y orientación adecuada.
- R es la constante de los gases.
- T es la temperatura absoluta.

b) El orden total de una reacción es igual a la suma de los órdenes parciales que se indican en la ecuación. En este caso, el orden parcial respecto a cada reactivo es 1, por tanto, **el orden total es 2**.

c) La ecuación de velocidad es $v = k[A][B]$

- Si **se aumenta [A] o [B]**, el valor de **la velocidad aumenta**.
- De acuerdo con la expresión de Arrhenius, si **se aumenta la temperatura**, el valor de **k aumenta** y con ello también **aumenta** el valor de **la velocidad**.
- Si **se añade un catalizador**, la energía de activación disminuye y el valor de **la velocidad aumenta**.

2.9. Se ha medido la velocidad en la reacción: $A + 2 B \rightarrow C$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, para lo que se han diseñado cuatro experimentos, obteniéndose como resultados la siguiente tabla de valores:

Experimento	$[A]_0 \text{ mol L}^{-1}$	$[B]_0 \text{ mol L}^{-1}$	$v_0 \text{ (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$
1	0,10	0,10	$5,50 \cdot 10^{-6}$
2	0,20	0,10	$2,20 \cdot 10^{-5}$
3	0,10	0,30	$1,65 \cdot 10^{-5}$
4	0,10	0,60	$3,30 \cdot 10^{-5}$

Determine los órdenes de reacción parciales y total, la constante de velocidad y la velocidad cuando las concentraciones de A y B sean ambas $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

(Canarias 2012)

La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k [A]^a [B]^b$$

siendo a y b los órdenes parciales respecto a los reactivos A y B, respectivamente.

Relacionando las velocidades de los experimentos 1 y 2 se obtiene el orden parcial respecto de A:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{2,20 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{5,50 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}} = \frac{k (0,20 \text{ mol L}^{-1})^a \cdot (0,10 \text{ mol L}^{-1})^b}{k (0,10 \text{ mol L}^{-1})^a \cdot (0,10 \text{ mol L}^{-1})^b} \rightarrow 2^2 = 2^a \rightarrow a = 2$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 3 y 4 se obtiene el orden parcial respecto de B:

$$\frac{v_4}{v_3} = \frac{3,30 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{1,65 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}} = \frac{k (0,10 \text{ mol L}^{-1})^a \cdot (0,60 \text{ mol L}^{-1})^b}{k (0,10 \text{ mol L}^{-1})^a \cdot (0,30 \text{ mol L}^{-1})^b} \rightarrow 2^1 = 2^b \rightarrow b = 1$$

El **orden total** de la reacción es, $(2 + 1) = 3$.

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k [A]^2 [B]$$

A partir de los datos del experimento 1 se puede obtener el valor de la constante de velocidad:

$$k = \frac{v_1}{[A]^2[B]} = \frac{5,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0,10 \text{ mol L}^{-1})^2 \cdot (0,10 \text{ mol L}^{-1})} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

y procediendo de igual forma para el resto de los experimentos se obtiene el mismo valor.

El valor de la velocidad si $[A] = [B] = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ es:

$$v = (5,5 \cdot 10^{-3} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}) \cdot (5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1})^3 = 6,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

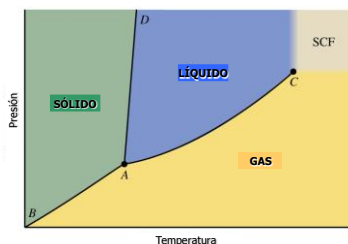
3. CUESTIONES de EQUILIBRIO QUÍMICO

3.1. Si para una sustancia la densidad del sólido es mayor que la densidad del líquido, la pendiente de la curva del punto de fusión es:

- No puede determinarse sin el punto crítico.
- Cero.
- No puede determinarse sin el punto triple.
- Positiva.
- Negativa.

(O.Q.N. Navacerrada 1996)

Una sustancia como la que se propone presenta el siguiente diagrama de fases:



Como se observa, la curva del punto de fusión viene dada por línea AD que tiene pendiente **positiva**.

La respuesta correcta es la **b**.

3.2. Para la reacción:



¿Cuál es el valor de K_p a la misma temperatura?

- 13
- 0,0024
- 960
- 0,18
- 0,77

(O.Q.N. Navacerrada 1996) (O.Q.L. Extremadura 2013)

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gas} = 2 - (2 + 1) = -1$

El valor de la constante es:

$$K_p = 13 \cdot (0,082 \cdot 900)^{-1} = \mathbf{0,18}$$

La respuesta correcta es la **d**.

(En la cuestión propuesta en Extremadura 2013 se cambian los componentes del equilibrio).

3.3. Para la reacción: $\text{Hg}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{g})$, K_p a 100°C es $0,00036 \text{ atm}$ y ΔG° a 100°C es:

- $-(8,314) \cdot (100) \cdot (2,30) \cdot \log(0,00036)$
- $+(8,314) \cdot (373) \cdot (2,30) \cdot \log(0,00036)$
- $+(8,314) \cdot (100) \cdot (2,30) \cdot \log(0,00036)$
- $-(8,314) \cdot (373) \cdot (2,30) \cdot \log(0,00036)$
- 0

(O.Q.N. Navacerrada 1996) (O.Q.L. Madrid 2011)

La expresión que relaciona ΔG° y la constante de equilibrio K_p es:

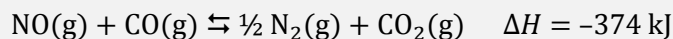
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -2,30 RT \log K_p$$

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G^\circ = -2,30 \cdot (8,314) \cdot (373) \cdot \log (0,00036)$$

La respuesta correcta es la **d**.

3.4. Para la siguiente reacción:



¿Qué condiciones favorecen la conversión máxima de reactivos a productos?

- Alta temperatura y baja presión.
- Baja temperatura y baja presión.
- Alta temperatura y alta presión.
- Baja temperatura y alta presión.
- Ninguna de estas condiciones.

(O.Q.N. Navacerrada 1996) (O.Q.L. Murcia 2006) (O.Q.L. Asturias 2009) (O.Q.L. Madrid 2009) (O.Q.L. Asturias 2011) (O.Q.L. Madrid 2011)

De acuerdo con el principio de Le Châtelier (1884):

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

- Si disminuye la temperatura, de acuerdo el con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se desprenda calor y, por tanto, aumente la temperatura. Como se trata de un proceso exotérmico, el sistema se desplaza hacia la formación de los productos.
- Si aumenta la presión, de acuerdo el con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que la esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de los productos.

La respuesta correcta es la **d**.

3.5. Para la siguiente reacción:



Si las presiones iniciales de $\text{H}_2\text{O(g)}$ y $\text{Cl}_2\text{(g)}$ son 0,10 atm cada una y las presiones de HCl(g) y $\text{O}_2\text{(g)}$ son 0,25 atm cada una, ¿cuál de las siguientes proposiciones es correcta?

- $Q_p < K_p$ y la reacción tiene lugar hacia la derecha.
- $Q_p > K_p$ y la reacción tiene lugar hacia la izquierda.
- $Q_p < K_p$ y la reacción tiene lugar hacia la izquierda.
- $Q_p > K_p$ y la reacción tiene lugar hacia la derecha.
- La reacción está en equilibrio.

(O.Q.N. Navacerrada 1996) (O.Q.L. Extremadura 2003) (O.Q.L. Sevilla 2004) (O.Q.L. Madrid 2009)

La expresión del cociente de reacción, Q_p , se calcula con las presiones parciales iniciales:

$$Q_p = \frac{(p_{\text{HCl}})^4 (p_{\text{O}_2})}{(p_{\text{H}_2\text{O}})^2 (p_{\text{Cl}_2})^2}$$

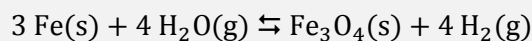
El valor del cociente de reacción, Q_p , es:

$$Q_p = \frac{(0,25)^4 \cdot (0,25)}{(0,10)^2 \cdot (0,10)^2} = 9,8$$

Como se observa, $Q_p > K_p$, y para que se alcance el equilibrio, Q_p debe hacerse menor hasta igualarse a K_p . Para ello debe disminuir el numerador y aumentar el denominador, por lo que la reacción tiene lugar **hacia la izquierda**.

La respuesta correcta es la **b**.

3.6. Para la reacción:



Un aumento en el volumen del recipiente de reacción produce el siguiente efecto sobre el equilibrio:

- No se produce ningún cambio.
- El valor de K_p disminuye.
- Se produce más $\text{H}_2\text{(g)}$.
- Se produce más $\text{H}_2\text{O(g)}$.
- El valor de K_p aumenta.

(O.Q.N. Navacerrada 1996) (O.Q.L. Valencia 2015)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4} = \frac{\frac{(n_{\text{H}_2})^4}{V^4}}{\frac{(n_{\text{H}_2\text{O}})^4}{V^4}} = \frac{(n_{\text{H}_2})^4}{(n_{\text{H}_2\text{O}})^4}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

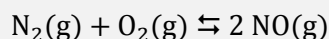
siendo, $\Delta\nu = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 4 - 4 = 0$

Se obtiene que para esta reacción, $K_p = K_c$.

Este tipo de equilibrios, en los que existe el mismo número de moles de gas en productos que en reactivos, **las variaciones de presión o de volumen no les producen ningún cambio**.

La respuesta correcta es la **a**.

3.7. La reacción:



se encuentra en equilibrio a unas determinadas condiciones de presión y temperatura. Al añadir nitrógeno a la mezcla, sucede que:

- Nada, porque no se puede alterar el equilibrio.
- Se desplaza el equilibrio a la izquierda, para que también aumente la concentración de O_2 .
- Disminuye el valor de la constante de equilibrio.
- Se desplaza el equilibrio a la derecha, con el fin de compensar el efecto del aumento de la concentración de N_2 .

(O.Q.L. Murcia 1996) (O.Q.L. Galicia 2013)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si se añade $\text{N}_2\text{(g)}$, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que consume esta sustancia reaccionando con $\text{O}_2\text{(g)}$ por lo que **el sistema se desplaza hacia la derecha**.

Las nuevas cantidades de las sustancias en el equilibrio son diferentes a las existentes antes de añadir más $N_2(g)$ pero la relación entre ellas se mantiene de acuerdo con la expresión de K_p por lo que el valor de la constante de equilibrio no cambia al no variar la temperatura.

La respuesta correcta es la **d**.

3.8. Una reacción química tiene una constante de equilibrio muy elevada. Por tanto:

- a) El equilibrio se alcanzará rápidamente.
- b) La mezcla de los reactivos puede ser explosiva.
- c) La velocidad no dependerá de las concentraciones de los reactivos.
- d) No se puede decir nada de la velocidad de la reacción.

(O.Q.L. Murcia 1996) (O.Q.L. Madrid 2013) (O.Q.L. Castilla y León 2014) (O.Q.L. Madrid 2016)

a) Falso. El tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio no depende del valor de su constante de equilibrio sino del valor las constantes cinéticas de las reacciones directa e inversa.

b) Falso. El que la mezcla de reactivos pueda ser explosiva no depende del valor de su constante de equilibrio sino de las características propias de los reactivos.

c) Falso. La velocidad de una reacción $A \rightarrow B$ se define como:

$$v = k [A]^a$$

donde k es la constante cinética o de velocidad, $[A]$ es la concentración molar del reactivo A y a es el orden parcial de la reacción respecto al mismo.

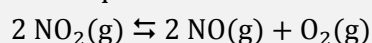
d) **Verdadero**. Suponiendo el equilibrio $A \rightleftharpoons B$, cuya constante de equilibrio viene dada por la expresión:

$$K_c = \frac{[B]}{[A]}$$

el hecho de que la constante de equilibrio sea muy elevada quiere decir que $[B] \gg [A]$, pero **no suministra ninguna información sobre la velocidad de la reacción**.

La respuesta correcta es la **d**.

3.9. Para el equilibrio:



- a) $K_p = K_c$.
- b) Se favorece la obtención del NO al aumentar la presión.
- c) Se desplaza a la izquierda al añadir O_2 .
- d) Se desplaza a la derecha al añadir un catalizador.

(O.Q.L. Murcia 1996)

a) Falso. La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = (2 + 1) - 2 = 1$

En este caso se cumple que $K_c \neq K_p$.

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

b) Falso. Al aumentar la presión total del recipiente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje esta presión, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso hacia la formación de NO_2 .

c) **Verdadero.** Si se añade O_2 , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que consuma esta sustancia, es decir, hacia la izquierda.

d) Falso. Un catalizador disminuye la energía de activación tanto de la reacción directa como inversa, por lo tanto, no se modifica el equilibrio.

La respuesta correcta es la c.

3.10. Una sustancia AB se descompone para formar A y B de acuerdo con la reacción:



siendo la constante de equilibrio, $K_c = 1,0$. Si se introducen 2 mol de AB en un recipiente de 1 L, al alcanzar el equilibrio el número total de moles será:

- a) 2
- b) 2,3333
- c) 3
- d) 4
- e) 3,5

(O.Q.L. Murcia 1996) (O.Q.L. Cantabria 2017)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	AB	A	B
n_{inicial}	2	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$2 - x$	x	x

La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_c = \frac{[\text{A}][\text{B}]}{[\text{AB}]}$$

Sustituyendo en la expresión de K_c y teniendo en cuenta que $V = 1 \text{ L}$:

$$1,0 = \frac{x^2}{2 - x} \quad \rightarrow \quad x = 1 \text{ mol}$$

El número de moles totales en el equilibrio es:

$$n_{\text{total}} = (2 - x) + x + x = (2 + x) = 3 \text{ mol}$$

La respuesta correcta es la c.

3.11. Suponga una reacción endotérmica en fase gaseosa del tipo $2 \text{ A} \rightleftharpoons \text{B}$:

- a) El equilibrio se desplaza a la izquierda al aumentar la presión.
- b) Al aumentar la temperatura aumenta la constante de equilibrio.
- c) La constante de equilibrio es independiente de la temperatura.
- d) Al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.
- e) Ninguna de las anteriores es correcta.

(O.Q.L. Murcia 1996) (O.Q.L. Cantabria 2017)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) Falso. Al aumentar la presión del recipiente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso hacia la derecha.

b) **Verdadero**. Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y esta descienda. Al tratarse de un proceso endotérmico el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

Al alcanzarse el nuevo equilibrio se tiene que la cantidad de B es mayor que la existente en el equilibrio anterior, mientras que la cantidad de A es menor. Teniendo en cuenta que la expresión de K_c es:

$$K_c = \frac{[B]}{[A]^2}$$

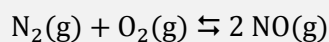
el valor de la constante K_c a la nueva temperatura es mayor que el anterior.

c) Falso. De acuerdo con la ley del equilibrio químico existe un valor de la constante de equilibrio para cada temperatura.

d) Falso. Según se ha justificado en el apartado b).

La respuesta correcta es la **b**.

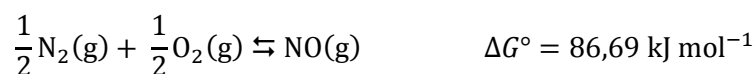
3.12. La energía de Gibbs de formación del NO(g) es 86,69 kJ mol⁻¹ a 25 °C y 1 atm. Calcule la constante de equilibrio de la reacción:



- a) $1,57 \cdot 10^{-31}$
- b) $1,07 \cdot 10^{30}$
- c) $2,47 \cdot 10^{30}$
- d) $7,24 \cdot 10^{-31}$
- e) $4,06 \cdot 10^{-31}$

(O.Q.N. Ciudad Real 1997) (O.Q.L. Asturias 2008)

La ecuación termoquímica correspondiente a la formación de NO(g) es:



Como en la reacción propuesta se forman 2 mol de NO, el valor de ΔG° será el doble, 173,4 kJ.

La expresión que relaciona K_p con ΔG° es:

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

El valor de K_p es:

$$K_p = \exp\left(-\frac{173,4 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}}\right) = 4,03 \cdot 10^{-31}$$

Como se deduce del valor de la constante, a temperatura ambiente se forma muy poco NO(g).

La respuesta correcta es la **e**.

3.13. La temperatura crítica en un diagrama de fases para una sustancia pura es:

- La temperatura a la que tiene lugar el punto triple.
- La temperatura a la que termina la curva de sublimación.
- La temperatura a la que el sólido, líquido y gas existen en equilibrio.
- La temperatura por encima de la cual el gas no se puede licuar por aumento de presión.
- La temperatura a la que termina la curva de puntos de fusión.

(O.Q.N. Ciudad Real 1997)

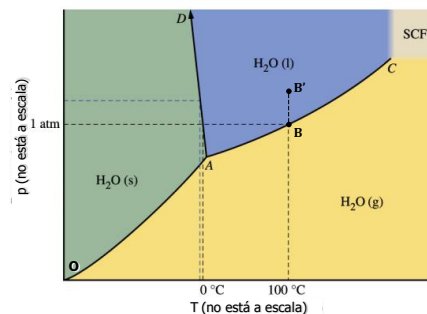
A la vista del siguiente diagrama de fases:

a-c) Falso. La temperatura del punto triple (A) es aquella en la que coexisten en equilibrio los tres estados de agregación de una sustancia.

b) Falso. La curva de sublimación (línea OA) está formada por los puntos en los que se encuentran el equilibrio el sólido con el vapor y termina en el punto A donde se encuentra el punto triple.

d) **Verdadero.** La temperatura del punto crítico (C) es aquella por encima de la cual no se puede licuar un vapor por mucho que se aumente la presión.

e) Falso. La curva de fusión (línea AD) está formada por los puntos en los que se encuentran en equilibrio el sólido con el líquido y termina en el punto D.



La respuesta correcta es la **d**.

3.14. El punto de ebullición normal de un líquido es:

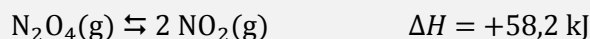
- La temperatura a la que la presión de vapor iguala a la presión atmosférica.
- La temperatura por encima de la cual un gas no puede ser condensado.
- La temperatura a la que su presión de vapor es igual a una atmósfera.
- La temperatura a la que se alcanza el equilibrio entre el líquido y el gas.
- La temperatura en la que la tensión superficial del líquido es nula.
- Ninguno de los anteriores.

(O.Q.N. Ciudad Real 1997) (O.Q.L. Madrid 2015)

Un líquido hierve cuando su presión de vapor se iguala a la presión atmosférica. **El punto de ebullición normal corresponde a cuando la presión exterior es 1 atm.**

La respuesta correcta es la **c**.

3.15. Para la siguiente reacción:



¿Cuál de las siguientes modificaciones producirá un aumento en la concentración de $\text{NO}_2(\text{g})$?

- Un aumento de la temperatura a presión constante.
- Una disminución del volumen a temperatura constante.
- La concentración de $\text{NO}_2(\text{g})$ permanecerá constante ya que está en el equilibrio.
- Un aumento de la presión a temperatura constante.
- Una disminución de la temperatura a presión constante.
- La adición de un catalizador.

(O.Q.N. Ciudad Real 1997) (O.Q.L. Madrid 2010) (O.Q.L. Valencia 2017)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) **Verdadero.** Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume calor y, por tanto, disminuya esta. Como se trata de un proceso endotérmico, el sistema se desplaza hacia la formación de $\text{NO}_2(\text{g})$.

b-d) Falso. Si disminuye el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte aumenta la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que la presión disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso hacia la formación de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$.

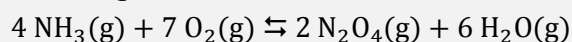
c) Falso. Carece de sentido, ya que si se altera el equilibrio cambia la composición del mismo.

e) Falso. Si disminuye la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier el sistema se desplaza en el sentido en el que se produzca calor y, por tanto, aumente esta. Como se trata de un proceso endotérmico, el sistema se desplaza hacia la formación de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$.

f) Falso. Un catalizador disminuye la energía de activación tanto sobre la reacción directa como inversa, por tanto la cantidad de $\text{NO}_2(\text{g})$ producida es la misma solo que el tiempo que se tarda es menor.

La respuesta correcta es la **a**.

3.16. Para la siguiente reacción:



Si inicialmente $[\text{N}_2\text{O}_4] = [\text{H}_2\text{O}] = 3,60 \text{ mol L}^{-1}$, y en el equilibrio la concentración de agua que queda sin reaccionar es $[\text{H}_2\text{O}] = 0,60 \text{ mol L}^{-1}$, calcule la concentración de equilibrio de $\text{NH}_3(\text{g})$ en mol L^{-1} .

- a) 3,00
 b) 2,00
 c) 2,40
 d) 0,90
 e) Se necesita la constante de equilibrio para el cálculo.

(O.Q.N. Ciudad Real 1997) (O.Q.L. Castilla y León 2013)

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	NH_3	O_2	N_2O_4	H_2O
c_{inicial}	—	—	3,60	3,60
$c_{\text{transformado}}$	—	—	$2x$	$6x$
c_{formado}	$4x$	$7x$	—	—
$c_{\text{equilibrio}}$	$4x$	$7x$	$3,60 - 2x$	$3,60 - 6x$

La concentración de H_2O en el equilibrio permite obtener el valor de x :

$$[\text{H}_2\text{O}] = 3,60 - 6x = 0,60 \quad \longrightarrow \quad x = 0,50 \text{ mol L}^{-1}$$

La concentración de NH_3 en el equilibrio es:

$$[\text{NH}_3] = 4 \cdot (0,50 \text{ mol L}^{-1}) = 2,0 \text{ mol L}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **b**.

3.17. La posición de equilibrio no se ve afectada apreciablemente por cambios en el volumen del recipiente para la reacción:

- a) $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g})$
 b) $\text{P}_4(\text{s}) + 6 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{PCl}_3(\text{l})$
 c) $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$
 d) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$
 e) $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$

(O.Q.N. Ciudad Real 1997) (O.Q.L. Cádiz 2008) (O.Q.L. Sevilla 2017)

a) **Verdadero.** Se trata de un equilibrio homogéneo y la expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} = \frac{\frac{(n_{\text{NO}})^2}{V^2}}{\frac{(n_{\text{N}_2})}{V} \frac{(n_{\text{O}_2})}{V}} = \frac{(n_{\text{NO}})^2}{(n_{\text{N}_2})(n_{\text{O}_2})} \rightarrow K_c \text{ no depende de } V$$

b) Falso. Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{1}{[\text{Cl}_2]^6} = \frac{1}{\frac{(n_{\text{Cl}_2})^6}{V^6}} = \frac{1}{(n_{\text{Cl}_2})^6} \cdot V^6 \rightarrow K_c \text{ sí depende de } V$$

c) Falso. Se trata de un equilibrio homogéneo y la expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{\frac{(n_{\text{NH}_3})^2}{V^2}}{\frac{(n_{\text{N}_2})}{V} \frac{(n_{\text{H}_2})^3}{V^3}} = \frac{(n_{\text{NH}_3})^2}{(n_{\text{N}_2})(n_{\text{H}_2})^3} \cdot V^2 \rightarrow K_c \text{ sí depende de } V$$

d) Falso. Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_c es:

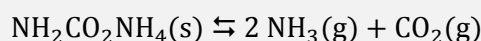
$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2]} = \frac{\frac{(n_{\text{HI}})^2}{V^2}}{\frac{(n_{\text{H}_2})}{V}} = \frac{(n_{\text{HI}})^2}{(n_{\text{H}_2})} \cdot \frac{1}{V} \rightarrow K_c \text{ sí depende de } V$$

e) Falso. Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_c es:

$$K_c = [\text{O}_2]^{1/2} = \frac{(n_{\text{O}_2})^{1/2}}{V^{1/2}} \rightarrow K_c \text{ sí depende de } V$$

La respuesta correcta es la a.

3.18. Para la reacción de descomposición de carbamato de amonio:



en el equilibrio la presión total del gas es 0,843 atm a 400 K. La constante de equilibrio K_p a esta temperatura es:

- a) 0,0222
- b) 0,00701
- c) 0,843
- d) 0,0888
- e) 0,599

(O.Q.N. Ciudad Real 1997) (O.Q.L. Asturias 2007) (O.Q.L. La Rioja 2011) (O.Q.L. La Rioja 2012) (O.Q.L. Castilla y León 2014) (O.Q.L. Valencia 2017)

De acuerdo con la estequiometría de la reacción y la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left. \begin{array}{l} p_{\text{NH}_3} = 2 p_{\text{CO}_2} = 2p \\ p_{\text{t}} = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{CO}_2} = 3p \end{array} \right\} \rightarrow p = \frac{p_{\text{t}}}{3} = \frac{0,843 \text{ atm}}{3} = 0,281 \text{ atm}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{NH}_3})^2 (p_{\text{CO}_2})$$

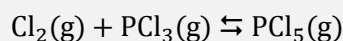
El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (2p)^2 \cdot p = (2 \cdot 0,281)^3 \cdot (0,281) = 0,0888$$

La respuesta correcta es la **d**.

(En Asturias 2007 ponen unidades a la constante de equilibrio, atm³, y en La Rioja 2011 y 2012 se propone otra temperatura y otra presión de equilibrio).

3.19. El proceso dado por la ecuación química:



puede decirse que está en equilibrio cuando:

- Las constantes de velocidad se igualan.
- La velocidad de la reacción directa y la velocidad de la reacción inversa son nulas.
- Las velocidades de la reacción directa e inversa son iguales.
- La velocidad de la reacción directa es doble de la velocidad de la reacción inversa.

(O.Q.L. Murcia 1997)

Las velocidades de las reacciones directa e inversa correspondientes al equilibrio propuesto se definen, respectivamente, como:

$$\left. \begin{array}{l} v_{(\text{derecha})} = k_1 [\text{Cl}_2]^a [\text{PCl}_3]^b \\ v_{(\text{izquierda})} = k_2 [\text{PCl}_5]^c \end{array} \right\} \rightarrow \text{en el equilibrio: } v_{(\text{derecha})} = v_{(\text{izquierda})}$$

donde k_1 y k_2 son las respectivas constantes de velocidad, $[\text{Cl}_2]$, $[\text{PCl}_3]$ y $[\text{PCl}_5]$ son las concentraciones en el equilibrio y a , b y c son los órdenes respectivos de cada una de las especies.

La respuesta correcta es la **c**.

3.20. Para una determinada reacción química entre sustancias gaseosas se sabe que $K_p = 100$. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es cierta?

- $\Delta G^\circ = 0$, puesto que el sistema se encuentra en equilibrio.
- $\Delta G^\circ < 0$
- $\Delta G^\circ > 0$
- No es posible hacer ninguna afirmación relativa a ΔG° .

(O.Q.L. Murcia 1997)

La expresión que relaciona ΔG° y la constante de equilibrio K_p es:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

Como el $\ln K_p > 0$ y los valores de R y T son siempre positivos, se obtiene que $\Delta G^\circ < 0$. Se trata de un proceso espontáneo a esa temperatura.

La respuesta correcta es la **b**.

3.21. La reacción de formación del amoníaco es exotérmica. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es falsa?

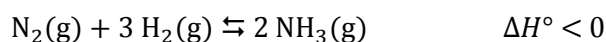
- Al aumentar la presión disminuye la concentración de los reactivos y aumenta la de los productos.
- Al aumentar la temperatura aumenta la concentración de los reactivos y disminuye la de productos.
- Al aumentar el volumen disminuye la concentración de los reactivos y aumenta la de los productos.
- Al aumentar el volumen aumenta la concentración de los reactivos y disminuye la de los productos.
- La reacción es más rápida al aumentar la temperatura.

(O.Q.L. Murcia 1997) (O.Q.L. Cantabria 2017)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

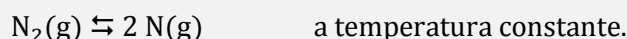
En el equilibrio propuesto:



- a) Verdadero. Al aumentar la presión del recipiente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso hacia el producto, por lo que aumenta la concentración de este mientras que disminuyen las concentraciones de los reactivos.
- b) Verdadero. Al aumentar la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el calor aportado y esta descienda. Al tratarse de un proceso exotérmico la reacción se desplaza hacia la formación de los reactivos, por lo que aumenta la concentración de estos mientras que disminuye la concentración del producto.
- c) **Falso**. Al **aumentar el volumen** a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) disminuye la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el el sentido en el que suba la presión, es decir, hacia donde aumente el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso hacia la formación de los reactivos, por lo que **aumenta la concentración de los reactivos** mientras que **disminuye la concentración del producto**.
- d) Verdadero. Según se ha justificado en el apartado anterior.
- e) Verdadero. Al aumentar la temperatura, las moléculas se mueven con mayor velocidad, se producen más choques entre ellas y, por lo tanto, aumenta la velocidad de la reacción.

La respuesta correcta es la **c**.

3.22. El equilibrio:



- a) No varía si se añade Ar a presión constante.
- b) No varía si se introduce Ar a volumen constante.
- c) No varía si se reduce el volumen del recipiente.
- d) Solo cambia si se modifica la presión.
- e) Al aumentar el volumen del recipiente al doble, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

(O.Q.N. Burgos 1998) (O.Q.L. Extremadura 2005) (O.Q.L. Castilla y León 2014)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

- a) Falso. Si se añade Ar (un inerte) al equilibrio a presión constante, según la ley de Boyle-Mariotte aumenta el volumen del recipiente.

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{N}]^2}{[\text{N}_2]} = \frac{\frac{(n_{\text{N}})^2}{V^2}}{\frac{(n_{\text{N}_2})}{V}} = \frac{(n_{\text{N}})^2}{(n_{\text{N}_2})} \cdot \frac{1}{V}$$

Como se observa, para que se mantenga el valor de K_c , si el valor de V aumenta, la relación $(n_{\text{N}})^2/(n_{\text{N}_2})$ se debe hacer mayor, por lo tanto, el equilibrio se altera.

- b) **Verdadero**. Si se añade Ar (un inerte) al equilibrio **a volumen constante**, aumenta la presión del sistema por la adición del nuevo componente, pero manteniéndose constantes las presiones parciales de las sustancias implicadas en el equilibrio por lo que **el valor de la constante K_p** no se altera y el equilibrio **no cambia**.

c) Falso. Si se reduce el volumen del recipiente a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) aumenta la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde haya menos moles de gas, en este caso hacia la izquierda. El equilibrio se altera.

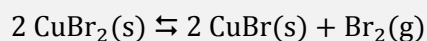
d) Falso. Ya que el equilibrio se altera también si cambia el número de moles de cualquiera de las especies implicadas en el equilibrio.

El equilibrio también cambia si se modifica la temperatura ya que se trata de un proceso endotérmico que se ve favorecido por temperaturas altas.

e) Falso. Es la propuesta contraria al apartado c), si se duplica el volumen del recipiente a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte la presión en el interior del recipiente se reduce a la mitad. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que aumente la presión, es decir, hacia donde haya más moles de gas, en este caso hacia la derecha. El equilibrio se altera.

La respuesta correcta es la **b**.

3.23. Para la reacción:



la presión del $\text{Br}_2(\text{g})$ en el equilibrio es $1,90 \cdot 10^{-6}$ kPa a 298 K. Calcule ΔG a 298 K cuando la presión del $\text{Br}_2(\text{g})$ producido en la reacción es $1,00 \cdot 10^{-7}$ kPa.

- a) $39,9 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b) $44,1 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c) $-3,2 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d) $-7,3 \text{ kJ mol}^{-1}$
- e) 0

(O.Q.N. Burgos 1998) (O.Q.L. Madrid 2013)

La expresión que relaciona ΔG° y la constante de equilibrio K_p es:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

Al tratarse de un equilibrio heterogéneo la expresión de K_p es:

$$K_p = p_{\text{Br}_2}$$

Teniendo en cuenta que la presión de referencia es 1 bar (100 kPa), el valor de K_p es:

$$K_p = 1,90 \cdot 10^{-6} \text{ kPa} \cdot \frac{1 \text{ bar}}{100 \text{ kPa}} = 1,90 \cdot 10^{-8} \text{ bar}$$

El valor de ΔG° es:

$$\Delta G^\circ = (-8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln(1,90 \cdot 10^{-8}) = 44,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La expresión que permite calcular ΔG es:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_p$$

El valor de Q_p es:

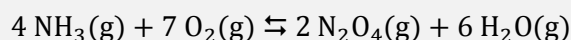
$$Q_p = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ kPa} \cdot \frac{1 \text{ bar}}{100 \text{ kPa}} = 1,00 \cdot 10^{-9} \text{ bar}$$

El valor de ΔG es:

$$\Delta G = 44,0 \text{ kJ mol}^{-1} + [(8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln(1,00 \cdot 10^{-9})] = -7,31 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **d**.

3.24. Para la siguiente reacción:



Si inicialmente $[\text{N}_2\text{O}_4] = [\text{H}_2\text{O}] = 3,60 \text{ mol L}^{-1}$, y en el equilibrio la concentración de agua que queda sin reaccionar es $[\text{H}_2\text{O}] = 0,60 \text{ mol L}^{-1}$, calcule la concentración de equilibrio de $\text{O}_2(\text{g})$ en mol L^{-1} .

- a) 2,40
- b) 0,70
- c) 3,50
- d) 3,00
- e) Se necesita la constante de equilibrio para el cálculo.

(O.Q.N. Burgos 1998) (O.Q.N. Almería 1999) (O.Q.L. Asturias 2002) (O.Q.L. Asturias 2008) (O.Q.L. Asturias 2009)

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	NH_3	O_2	N_2O_4	H_2O
c_{inicial}	—	—	3,60	3,60
$c_{\text{transformado}}$	—	—	$2x$	$6x$
c_{formado}	$4x$	$7x$	—	—
$c_{\text{equilibrio}}$	$4x$	$7x$	$3,60 - 2x$	$3,60 - 6x$

La concentración de H_2O en el equilibrio permite obtener el valor de x :

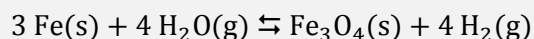
$$[\text{H}_2\text{O}] = 3,60 - 6x = 0,60 \quad \longrightarrow \quad x = 0,50 \text{ mol L}^{-1}$$

La concentración de O_2 en el equilibrio es:

$$[\text{O}_2] = 7 \cdot (0,50 \text{ mol L}^{-1}) = 3,5 \text{ mol L}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **c**.

3.25. Para la reacción química:



la relación entre las constantes de equilibrio K_p y K_c es:

- a) $K_p = (K_c)^{-2}$
- b) $K_p = K_c/RT$
- c) $K_p = K_c/(RT)^2$
- d) $K_p = K_c$
- e) $K_p = K_c(RT)^2$

(O.Q.N. Burgos 1998) (O.Q.L. Murcia 2007) (O.Q.L. Murcia 2008) (O.Q.L. Castilla y León 2014)

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 4 - 4 = 0$

Se obtiene, $K_p = K_c$.

Se trata de un equilibrio en el que existe el mismo número de moles de gas en productos que en reactivos. Este tipo de equilibrios no está afectado ni por variaciones de presión ni de volumen.

La respuesta correcta es la **d**.

3.26. La presión de vapor de un líquido en equilibrio con su vapor:

- Aumenta con la temperatura.
- Depende de los volúmenes relativos de líquido y vapor en equilibrio.
- Depende del área de la superficie del líquido.
- Depende de la cantidad de líquido presente.
- No depende de la temperatura.

(O.Q.N. Burgos 1998)

La **presión de vapor de un líquido solo depende de la temperatura**, ya que **si esta aumenta**, las moléculas del líquido ganan energía que emplean para romper los enlaces intermoleculares que las mantienen unidas en la fase líquida, y escapan a la fase vapor haciendo que **aumente** el número de moléculas en la fase vapor y, con ello, **la presión de vapor**.

La respuesta correcta es la **a**.

3.27. Una vez alcanzado el equilibrio químico a una determinada temperatura, es incorrecto afirmar que:

- Las concentraciones de cada uno de los reactivos y productos permanecen constantes.
- Los reactivos dejan de transformarse en productos.
- Las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales.
- La variación de energía de Gibbs del sistema ($\Delta G_{\text{sistema}}$) es igual a 0.

(O.Q.L. Murcia 1998)

Sea, por ejemplo, el equilibrio: $a A(g) \rightleftharpoons b B(g) + c C(g)$.

- Verdadero. La expresión de su constante de equilibrio es:

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

En el instante en el que se alcanza el equilibrio los valores $[A]$, $[B]$ y $[C]$ se mantienen constantes.

- Falso.** Una vez alcanzado el equilibrio químico, los reactivos siguen transformándose en productos a la misma velocidad que los productos se transforman en reactivos.

- Verdadero. Las velocidades de las reacciones directa e inversa correspondientes al equilibrio propuesto se definen, respectivamente, como:

$$\left. \begin{array}{l} v_{(\text{derecha})} = k_1 [A]^a \\ v_{(\text{izquierda})} = k_2 [B]^b [C]^c \end{array} \right\} \rightarrow \text{en el equilibrio: } v_{(\text{derecha})} = v_{(\text{izquierda})}$$

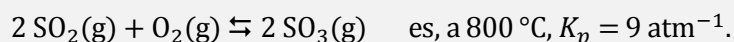
donde k_1 y k_2 son las respectivas constantes de velocidad, $[A]$, $[B]$ y $[C]$ son las concentraciones en el equilibrio y a , b y c son los órdenes respectivos a cada una de las especies.

Desde el punto de vista cinético, cuando las velocidades $v_{(\text{derecha})}$ y $v_{(\text{izquierda})}$ se igualan, el sistema alcanza el equilibrio.

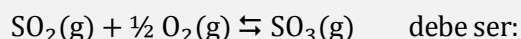
- Verdadero. Desde el punto de vista termodinámico, cuando un sistema alcanza el equilibrio se cumple que la variación de energía de Gibbs de la reacción, $\Delta G = 0$.

La respuesta correcta es la **b**.

3.28. Si la constante de equilibrio para la reacción:



El valor de dicha constante a la misma temperatura pero para el equilibrio dado por la ecuación:



- a) $K_p = 9 \text{ atm}^{-1}$
- b) $K_p = 3 \text{ atm}^{-1}$
- c) $K_p = 4,5 \text{ atm}^{-1/2}$
- d) $K_p = 3 \text{ atm}^{-1/2}$

(O.Q.L. Murcia 1998) (O.Q.L. Castilla y León 2003)

La expresión de la constante K_p para el equilibrio cuya constante es conocida es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{SO}_3})^2}{(p_{\text{SO}_2})^2 (p_{\text{O}_2})} = 9$$

La expresión de la constante K_p' para el equilibrio cuya constante se desea conocer es:

$$K_p' = \frac{(p_{\text{SO}_3})}{(p_{\text{SO}_2}) (p_{\text{O}_2})^{1/2}}$$

La relación entre ambas constantes de equilibrio es:

$$K_p' = (K_p)^{1/2} \quad \rightarrow \quad K_p' = \sqrt{9} = 3 \text{ atm}^{-1/2}$$

La respuesta correcta es la **d**.

3.29. Para una determinada reacción en equilibrio se sabe que K_p a 300 K vale 1,0 y que K_p a 600 K vale 2,0; por tanto, se puede afirmar que:

- a) K_p a 450 K vale 1,5.
- b) El aumento de la presión del sistema favorece la formación de productos.
- c) La reacción es endotérmica.
- d) K_p aumenta al aumentar la presión.
- e) La presión es una variable que no influye sobre la constante de equilibrio del sistema.
- f) La reacción es exotérmica.

(O.Q.L. Murcia 1998) (O.Q.L. Castilla y León 2003) (O.Q.N. Alicante 2013) (O.Q.L. Valencia 2015) (O.Q.L. Valencia 2017)

La ecuación de van't Hoff (1884) relaciona la dependencia de la constante K_p con la temperatura:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

a) Falso. Como se deduce de la ecuación, relación entre T y K_p no es lineal.

b-d) Falso. No se puede conocer cómo afectan las variaciones de presión al equilibrio sin saber de qué equilibrio se trata, es decir, sin conocer el número de moléculas de gas en reactivos y productos.

c) **Verdadero**. El valor de ΔH° es:

$$\ln \left(\frac{2,0}{1,0} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{600} \right) \quad \rightarrow \quad \Delta H^\circ > 0 \quad \rightarrow \quad \text{proceso endotérmico}$$

e) Falso. Los únicos equilibrios que no se ven afectados por las variaciones de presión son aquellos en los que existe el mismo número de moléculas de gas en reactivos y productos ($\Delta \nu = 0$).

La respuesta correcta es la **c**.

3.30. Algunos estudiantes suelen equivocarse al realizar cálculos con constantes de equilibrio ya que utilizan mol en lugar de mol L⁻¹, aunque a veces el resultado numérico sea el mismo. Esta última circunstancia solo se da en una de las reacciones siguientes:

- a) $2 \text{CO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2\text{(g)}$
 b) $\text{H}_2\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{HCl(g)}$
 c) $\text{PCl}_5\text{(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_3\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$
 d) $\text{N}_2\text{(g)} + 3 \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3\text{(g)}$
 e) $\text{C(s)} + \text{CO}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{CO(g)}$

(O.Q.L. Asturias 1998) (O.Q.L. Extremadura 2003)

El error no importa en aquellos equilibrios en los que el valor de la constante K_c no dependa del volumen.

a) Falso. Se trata de un equilibrio homogéneo y la expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2 [\text{O}_2]} = \frac{\frac{(n_{\text{CO}_2})^2}{V^2}}{\frac{(n_{\text{CO}})^2}{V^2} \frac{(n_{\text{O}_2})}{V}} = \frac{(n_{\text{CO}_2})^2}{(n_{\text{CO}})^2 (n_{\text{O}_2})} \cdot V \quad \rightarrow \quad K_c \text{ sí depende de } V$$

b) **Verdadero.** Se trata de un equilibrio homogéneo y la expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{H}_2] [\text{Cl}_2]} = \frac{\frac{(n_{\text{HCl}})^2}{V^2}}{\frac{(n_{\text{H}_2})}{V} \frac{(n_{\text{Cl}_2})}{V}} = \frac{(n_{\text{HCl}})^2}{(n_{\text{H}_2}) (n_{\text{Cl}_2})} \quad \rightarrow \quad K_c \text{ no depende de } V$$

c) Falso. Se trata de un equilibrio homogéneo y la expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{(n_{\text{PCl}_3})}{V} \frac{(n_{\text{Cl}_2})}{V}}{\frac{(n_{\text{PCl}_5})}{V}} = \frac{(n_{\text{PCl}_3}) (n_{\text{Cl}_2})}{(n_{\text{PCl}_5})} \cdot \frac{1}{V} \quad \rightarrow \quad K_c \text{ sí depende de } V$$

d) Falso. Se trata de un equilibrio homogéneo y la expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] [\text{H}_2]^3} = \frac{\frac{(n_{\text{NH}_3})^2}{V^2}}{\frac{(n_{\text{N}_2})}{V} \frac{(n_{\text{H}_2})^3}{V^3}} = \frac{(n_{\text{NH}_3})^2}{(n_{\text{N}_2}) (n_{\text{H}_2})^3} \cdot V^2 \quad \rightarrow \quad K_c \text{ sí depende de } V$$

e) Falso. Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{\frac{(n_{\text{CO}})^2}{V^2}}{\frac{(n_{\text{CO}_2})}{V}} = \frac{(n_{\text{CO}})^2}{(n_{\text{CO}_2})} \cdot \frac{1}{V} \quad \rightarrow \quad K_c \text{ sí depende de } V$$

La respuesta correcta es la **b**.

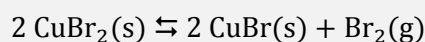
(En Asturias 1998 se pregunta en qué reacción $K_c = K_p$. Como la relación existente entre ambas constantes es:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gas} = 2 - 2 = 0$

Se obtiene, $K_p = K_c$.

3.31. Para la reacción:



la presión del $\text{Br}_2(\text{g})$ en el equilibrio es $1,90 \cdot 10^{-6}$ kPa a 298 K. Calcule ΔG a 298 K cuando la presión del $\text{Br}_2(\text{g})$ producido en la reacción es $1,90 \cdot 10^{-6}$ kPa.

- a) $39,9 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b) $44,1 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c) $-3,2 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d) $-7,3 \text{ kJ mol}^{-1}$
- e) 0

(O.Q.N. Almería 1999)

La expresión que relaciona ΔG° y la constante de equilibrio K_p es:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

Al tratarse de un equilibrio heterogéneo la expresión de K_p es:

$$K_p = p_{\text{Br}_2}$$

Como la presión de trabajo coincide con la presión de equilibrio, el sistema se encuentra en equilibrio ($\Delta G = 0$).

Teniendo en cuenta que la presión de referencia es 1 bar (100 kPa), el valor de K_p es:

$$K_p = 1,90 \cdot 10^{-6} \text{ kPa} \cdot \frac{1 \text{ bar}}{100 \text{ kPa}} = 1,90 \cdot 10^{-8} \text{ bar}$$

La expresión que permite calcular ΔG es:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_p = 0$$

El valor de ΔG° es:

$$\Delta G^\circ = (-8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln (1,90 \cdot 10^{-8}) = 44,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **b**.

3.32. Señale la proposición correcta:

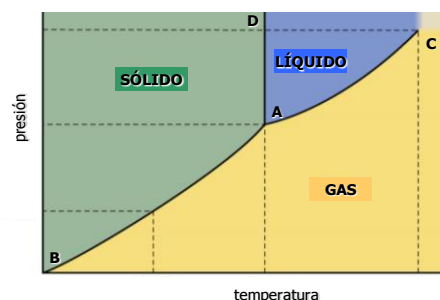
- a) La temperatura de fusión de un sólido varía mucho con la presión.
- b) El agua pura hierve a menor temperatura en Madrid que en Almería.
- c) Un sólido sublima cuando la presión del punto triple es inferior a 1 atm.
- d) La presión de vapor de un líquido depende de la cantidad de líquido.
- e) Cualquier gas puede licuarse a temperatura ambiente si se aumenta suficientemente la presión.

(O.Q.N. Almería 1999)

a) Falso. Observando el diagrama de fases de una sustancia se observa que la curva de equilibrio sólido-líquido (AD) es una recta con pendiente infinita, lo cual quiere decir que la temperatura de fusión de un sólido apenas varía con la presión.

b) **Verdadero.** Un líquido hierve cuando su presión de vapor se iguala a la presión atmosférica. Madrid está a mayor altura que Almería, que está a nivel del mar. Por lo tanto, el valor de la presión atmosférica es menor en Madrid que en Almería y la temperatura de ebullición del agua es menor.

c) Falso. Depende como sea el diagrama de fases de la sustancia.

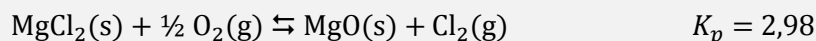


d) Falso. La presión de vapor de un líquido solo depende de la temperatura.

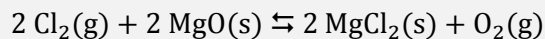
e) Falso. Solo es posible si la temperatura crítica de dicho gas es menor que la temperatura ambiente.

La respuesta correcta es la **b**.

3.33. Para la reacción:



Calcule la constante de equilibrio para la reacción:



- a) 0,113
- b) -8,88
- c) 0,336
- d) 1,73
- e) 5,99

(O.Q.N. Almería 1999) (O.Q.L. Asturias 2002) (O.Q.L. Asturias 2004) (O.Q.L. Asturias 2007) (O.Q.L. Madrid 2010)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{p_{\text{Cl}_2}}{(p_{\text{O}_2})^{1/2}} = 2,98$$

La expresión de la constante K_p' del equilibrio que se quiere conocer es:

$$K_p' = \frac{p_{\text{O}_2}}{(p_{\text{Cl}_2})^2}$$

La relación entre ambas constantes es:

$$K_p' = \frac{1}{(K_p)^2}$$

El valor de la constante es:

$$K_p' = \frac{1}{(2,98)^2} = 0,113$$

La respuesta correcta es la **a**.

3.34. ¿En cuál de las siguientes procesos se cumple que $K_c = K_p$, a la misma temperatura?

- a) $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$
- b) $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$
- c) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HF}(\text{g})$
- d) $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$

(O.Q.L. Murcia 1999)

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

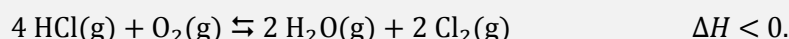
siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas}$

Para que se cumpla que $K_c = K_p$ es preciso que $\Delta v = 0$, lo que solo ocurre la en la reacción:



La respuesta correcta es la **c**.

3.35. El Cl_2 puede obtenerse por oxidación del cloruro de hidrógeno en estado gaseoso, de acuerdo a la ecuación:



Para aumentar el rendimiento del proceso, interesa:

- Aumentar el volumen del recipiente, manteniendo constante la temperatura.
- Aumentar la temperatura.
- Aumentar la presión, manteniendo constante la temperatura.
- Añadir un catalizador.

(O.Q.L. Murcia 1999)

Para aumentar el rendimiento del proceso es preciso que la reacción se desplace hacia la obtención de $\text{Cl}_2(\text{g})$.

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) Falso. Al aumentar el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) disminuye la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que suba esta, es decir, hacia donde aumente el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso hacia la formación de $\text{HCl}(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$, lo que hace que disminuya el rendimiento del proceso.

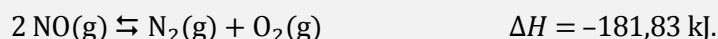
b) Falso. Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y esta descienda. Al tratarse de un proceso exotérmico la reacción se desplaza hacia la formación de $\text{HCl}(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$, lo que hace que disminuya el rendimiento del proceso.

c) **Verdadero.** Al aumentar la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso hacia la formación de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ y $\text{Cl}_2(\text{g})$, lo que hace que aumente el rendimiento del proceso.

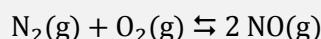
d) Falso. Un catalizador disminuye la energía de activación tanto de la reacción directa como inversa, por lo tanto aumentan las velocidades en ambos sentidos aunque el equilibrio no se modifica.

La respuesta correcta es la **c**.

3.36. Sabiendo que:



Para el equilibrio:



¿Cuál de las siguientes afirmaciones será correcta?

- K_c es independiente de la temperatura.
- K_c aumenta conforme aumenta la temperatura.
- K_c disminuye cuando la temperatura aumenta.
- K_c varía con la adición de $\text{NO}(\text{g})$ al sistema en reacción.

(O.Q.L. Murcia 1999)

Si la reacción de descomposición del $\text{NO}(\text{g})$ es exotérmica, la reacción opuesta, de formación del $\text{NO}(\text{g})$, es un proceso endotérmico.

La expresión de la constante de equilibrio de la formación de NO es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]}$$

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) Falso. De acuerdo con la ley del equilibrio químico existe un valor de la constante de equilibrio para cada temperatura.

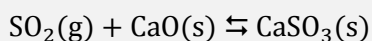
b) **Verdadero.** Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y esta desciende. Al tratarse de un proceso endotérmico la reacción se desplaza hacia la formación de NO(g) con lo que la concentración de esta sustancia se hace mayor al alcanzarse el equilibrio. Si el valor de [NO] aumenta y a su vez [N₂] y [O₂] disminuyen, el valor de K_c aumenta.

c) Falso. Si disminuye la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se genere el calor eliminado y esta aumenta. Al tratarse de un proceso endotérmico la reacción se desplaza hacia la formación de N₂(g) y O₂(g) con lo que las concentraciones de estas sustancias se hacen mayores al alcanzarse el equilibrio. Si los valores de [N₂] y [O₂] aumentan y a su vez [NO] disminuye, el valor de K_c disminuye.

d) Falso. Si se añade NO(g), de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que consume esta sustancia, es decir, hacia la formación de N₂(g) y O₂(g). Los valores de las concentraciones al alcanzarse de nuevo el equilibrio son diferentes respecto de las iniciales, pero el valor de la constante K_c se mantiene, ya que, solo cambia al variar la temperatura.

La respuesta correcta es la **b**.

3.37. Con el fin de reducir la contaminación atmosférica provocada por el dióxido de azufre, se propone hacer pasar el aire a través de óxido de calcio a alta temperatura para que:



cumpléndose que:

a) $K_c = [\text{SO}_2]^{-1}$

b) $K_c = K_p$

c) $K_c = K_p(RT)^{-1}$

d) $K_p = p_{\text{SO}_2}$

(O.Q.L. Murcia 1999)

a) **Verdadero.** Se trata de un equilibrio heterogéneo en el que el valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{1}{[\text{SO}_2]} = [\text{SO}_2]^{-1}$$

b-c) Falso. La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 0 - 1 = -1$

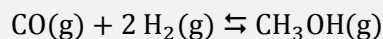
Se obtiene que, $K_c = K_p (RT)$.

d) Falso. Se trata de un equilibrio heterogéneo en el que el valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{1}{p_{\text{SO}_2}}$$

La respuesta correcta es la **a**.

3.38. La reacción directa del sistema en equilibrio:



es exotérmica. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones respecto a dicho equilibrio es correcta?

- La constante de equilibrio será mayor a 473 K que a 373 K.
- Si se aumenta la presión de la mezcla en equilibrio, a una determinada temperatura, la proporción de $\text{CH}_3\text{OH(g)}$ en ella aumentará.
- La unidad que debe corresponderle a la constante de equilibrio K_c es mol dm^{-3} .
- La adición de un catalizador adecuado a la mezcla en equilibrio, a una determinada temperatura y presión, hará que se incremente la proporción de $\text{CH}_3\text{OH(g)}$ en ella.
- Si se redujese la concentración de CO(g) y se dejara evolucionar al sistema, en el nuevo equilibrio, aumentaría la proporción de $\text{CH}_3\text{OH(g)}$ en la mezcla, a una determinada presión y temperatura.

(O.Q.N. Murcia 2000) (O.Q.N. Valencia de D. Juan 2004)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

- Falso. Si aumenta la temperatura, acuerdo con el principio de Le Châtelier el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y esta descienda. Al tratarse de un proceso exotérmico la reacción se desplaza hacia la formación de CO(g) y $\text{H}_2\text{(g)}$.

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}] [\text{H}_2]^2}$$

Si las cantidades de CO(g) y $\text{H}_2\text{(g)}$ aumentan y la $\text{CH}_3\text{OH(g)}$ disminuye, el valor de la constante K_c se hace menor.

- Verdadero.** Si aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde haya menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de $\text{CH}_3\text{OH(g)}$ a costa de CO(g) y $\text{H}_2\text{(g)}$. Por este motivo, la proporción CH_3OH en la mezcla aumenta.

- Falso. Las unidades de la constante son:

$$K_c = \frac{\text{mol dm}^{-3}}{(\text{mol dm}^{-3})^3} = \text{mol}^{-2} \text{ dm}^6$$

- Falso. Un catalizador disminuye la energía de activación tanto sobre la reacción directa como inversa, por tanto la cantidad de $\text{CH}_3\text{OH(g)}$ producida es la misma solo que el tiempo que se tarda es menor.

- Falso. Si se reduce $[\text{CO}]$, acuerdo con el principio de Le Châtelier el sistema se desplaza en el sentido en el que aumente dicha concentración, es decir, hacia la formación de CO(g) y $\text{H}_2\text{(g)}$, gastando $\text{CH}_3\text{OH(g)}$. Por este motivo, la proporción CH_3OH en la mezcla disminuye.

La respuesta correcta es la **b**.

3.39. Para la reacción química 1 se sabe que $\Delta G^\circ = 0$; para la reacción química 2 se sabe que $\Delta G^\circ < 0$; para la reacción química 3 se sabe que $\Delta G^\circ > 0$. Llamando K_1 , K_2 y K_3 , respectivamente, a las correspondientes constantes termodinámicas de equilibrio. ¿Cuál de las siguientes ordenaciones es correcta?

- a) $K_1 > K_2 > K_3$
- b) $K_2 > K_1 > K_3$
- c) $K_3 > K_2 > K_1$
- d) $K_3 > K_1 > K_2$
- e) $K_1 = K_2 = K_3$

(O.Q.N. Murcia 2000) (O.Q.L. Murcia 2003) (O.Q.L. Castilla-La Mancha 2017)

La expresión que relaciona ΔG° y la constante de equilibrio K_p es:

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

Para la reacción 1:

$$\Delta_1 G^\circ = 0 \quad \rightarrow \quad K_1 = \exp\left(\frac{-\Delta_1 G^\circ}{RT}\right) = 0 \quad \rightarrow \quad K_1 = 1$$

Para la reacción 2:

$$\Delta_2 G^\circ < 0 \quad \rightarrow \quad K_2 = \exp\left(\frac{-\Delta_2 G^\circ}{RT}\right) > 0 \quad \rightarrow \quad K_2 > 1$$

Para la reacción 3:

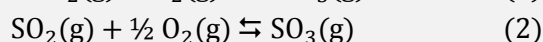
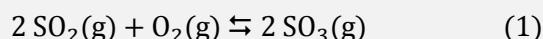
$$\Delta_3 G^\circ > 0 \quad \rightarrow \quad K_3 = \exp\left(\frac{-\Delta_3 G^\circ}{RT}\right) < 0 \quad \rightarrow \quad 0 < K_3 < 1$$

Por lo tanto, el orden correcto de las constantes de equilibrio es:

$$K_2 > K_1 > K_3$$

La respuesta correcta es la **b**.

3.40. Para las reacciones:



se cumple, a la misma temperatura, que:

- a) $K_{p_1} = K_{p_2}$
- b) $K_{p_1} = (K_{p_2})^2$
- c) $K_{p_1} = 2 K_{p_2}$
- d) $K_{p_1} = (K_{p_2})^{1/2}$
- e) $K_{p_1} = \frac{1}{2} K_{p_2}$

(O.Q.N. Murcia 2000) (O.Q.L. Asturias 2005) (O.Q.L. La Rioja 2007) (O.Q.L. Asturias 2008) (O.Q.L. Asturias 2009) (O.Q.L. Galicia 2016)

Las expresiones de la constante K_p de ambos equilibrios y la relación entre las mismas es:

$$\left. \begin{aligned} K_{p_1} &= \frac{(p_{\text{SO}_3})^2}{(p_{\text{SO}_2})^2 (p_{\text{O}_2})} \\ K_{p_2} &= \frac{(p_{\text{SO}_3})}{(p_{\text{SO}_2}) (p_{\text{O}_2})^{1/2}} \end{aligned} \right\} \rightarrow K_{p_1} = (K_{p_2})^2$$

La respuesta correcta es la **b**.

3.41. En un recipiente se introduce una cierta cantidad de cloruro de amonio. Una vez cerrado herméticamente se calienta hasta 400 K para que se produzca la reacción de descomposición:



y alcance el equilibrio. Si la constante K_p para esta reacción y a dicha temperatura es $6,00 \cdot 10^{-19} \text{ atm}^2$, la presión a la que se encontrará la mezcla en el recipiente será:

- a) $1,55 \cdot 10^{-9} \text{ atm}$
- b) $7,75 \cdot 10^{-10} \text{ atm}$
- c) $6,00 \cdot 10^{-19} \text{ atm}$
- d) No se puede calcular por falta de datos.

(O.Q.L. Murcia 2000)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{NH}_3}) (p_{\text{HCl}})$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción:

$$p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HCl}} = p$$

Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$K_p = p^2$$

El valor de la presión parcial de cada especie gaseosa es:

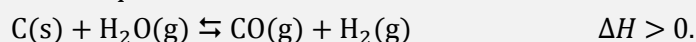
$$p = \sqrt{K_p} = \sqrt{6,00 \cdot 10^{-19}} = 7,75 \cdot 10^{-10} \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_t = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{HCl}} = 2 \cdot (7,75 \cdot 10^{-10} \text{ atm}) = 1,55 \cdot 10^{-9} \text{ atm}$$

La respuesta correcta es la **a**.

3.42. Para el equilibrio:



¿Cuál de las siguientes afirmaciones es incorrecta?

- a) El aumento de la temperatura provocará el aumento de la concentración de CO y H₂ en el nuevo equilibrio.
- b) El aumento de la presión no implicará variación alguna de las concentraciones de reactivos y productos.
- c) Una disminución de la presión provocará un aumento de la concentración de CO y H₂.
- d) Si se aumenta la concentración de H₂ se formará más agua.

(O.Q.L. Murcia 2000)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

- a) Verdadero. Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y esta descienda. Al tratarse de un proceso endotérmico la reacción se desplaza hacia la formación de CO(g) y H₂(g).

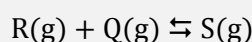
b) **Falso**. Si aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso, hacia la formación de C(s) y H₂O(g), lo que hace que **varíen las concentraciones de todas las especies** implicadas en el equilibrio, H₂O(g), CO(g) y H₂(g).

c) Verdadero. Si disminuye la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta suba, es decir, hacia donde aumente el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso hacia la formación de CO(g) y H₂(g).

d) Verdadero. Si aumenta la concentración de H₂, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el el sentido en el que se consuma esta sustancia, es decir, hacia la formación de C(s) y H₂O(g).

La respuesta correcta es la **b**.

3.43. Entre las sustancias R, S y Q se establece el siguiente equilibrio químico:



Si se mezclan R y Q en un matraz de 10 L de capacidad y se deja que reaccionen hasta que se alcance el equilibrio, a unas determinadas condiciones, la mezcla gaseosa contiene igual número de moles de R, Q y S. En tales condiciones la constante de equilibrio K_c es 4,0 mol dm⁻³. ¿Cuántos moles de S se han formado?

- a) 0,25
- b) 0,40
- c) 2,0
- d) 2,5

(O.Q.L. Murcia 2000)

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[S]}{[R][Q]}$$

Llamando x a los moles de R, Q y S en el equilibrio y sustituyendo:

$$4,0 = \frac{\frac{x}{10}}{\left(\frac{x}{10}\right)^2} \quad \rightarrow \quad x = 2,5 \text{ mol}$$

La respuesta correcta es la **d**.

3.44. Para la reacción en equilibrio:



la relación entre las constantes de equilibrio K_p y K_c debe ser:

- a) $K_p = K_c/(RT)$
- b) $K_p = K_c(RT)^2$
- c) $K_p = K_c(RT)^{2/3}$
- d) $K_p = K_c(RT)$
- e) $K_p = K_c(RT)^3$

(O.Q.L. Murcia 2000) (O.Q.L. Murcia 2014)

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 3 - 2 = 1$

Se obtiene que, $K_p = K_c(RT)$.

La respuesta correcta es la **d**.

3.45. Se hacen reaccionar yodo e hidrógeno para obtener, en equilibrio con los anteriores elementos, yoduro de hidrógeno. ¿De cuál de las siguientes magnitudes dependerá el valor de la constante K_p ?

- a) De la concentración inicial de hidrógeno.
- b) De la temperatura.
- c) De la presión a la que se encuentre el sistema.
- d) De la cantidad de HI obtenido.

(O.Q.L. Murcia 2000)

De acuerdo con la ley del equilibrio químico, el valor de la **constante de equilibrio solo depende de la temperatura**.

La respuesta correcta es la **b**.

3.46. En cuál de los siguientes equilibrios químicos, en los que todas las especies están en estado gaseoso, al duplicar la presión, manteniendo la temperatura constante, se favorece la formación de una mayor cantidad de productos:

- a) $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HCl}$
- b) $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$
- d) $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}$

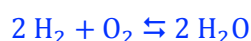
(O.Q.L. Murcia 2000)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

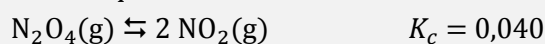
Si **se duplica la presión** del recipiente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema **se desplaza** en el sentido en el que esta descienda, es decir, **hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas en los productos** presentes en el equilibrio.

De los equilibrios propuestos el único que tiene menos moles de gas en productos que en reactivos es:



La respuesta correcta es la **b**.

3.47. Para el equilibrio a 25 °C:



El valor de K_p a esa temperatura es:

- a) 2,0
- b) 1,0
- c) 0,5
- d) 0,98

(O.Q.L. Castilla y León 2000)

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

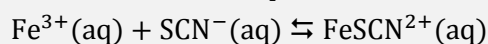
siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 2 - 1 = 1$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 0,040 \cdot [0,082 \cdot (25 + 273,15)] = 0,98$$

La respuesta correcta es la **d**.

3.48. Cuando se enfría el equilibrio:



la intensidad del color rojo-pardo del compuesto $\text{FeSCN}^{2+}(\text{aq})$ aumenta. Esto indica que:

- a) La reacción es endotérmica.
- b) La reacción es exotérmica.
- c) La temperatura actúa como catalizador.
- d) La información es insuficiente para decidir.

(O.Q.L. Castilla y León 2000)

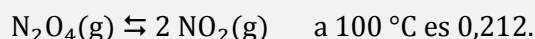
El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si se baja la temperatura (enfría), de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se genere el calor perdido y suba la temperatura. Como aumenta la intensidad del color pardo-rojizo indica que el equilibrio se desplaza hacia la formación de FeSCN^{2+} , por lo tanto, se trata de una reacción exotérmica.

La respuesta correcta es la **b**.

3.49. La constante de equilibrio de la reacción:



Calcule cuál es el valor de la constante de equilibrio de la reacción escrita como sigue:

- 1) $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$
- 2) $\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$
- a) $K_1 = 9,44$ y $K_2 = 4,34$
- b) $K_1 = 4,72$ y $K_2 = 4,34$
- c) $K_1 = 4,72$ y $K_2 = 2,17$
- d) $K_1 = 14,16$ y $K_2 = 6,48$

(O.Q.L. Castilla y León 2000)

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = 0,212$$

Las expresiones de las constantes K_1 y K_2 y su relación con la constante K_p son, respectivamente:

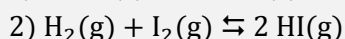
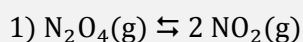
$$K_1 = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(p_{\text{NO}_2})^2} = \frac{1}{K_p} \qquad K_2 = \frac{(p_{\text{N}_2\text{O}_4})^{1/2}}{p_{\text{NO}_2}} = \frac{1}{\sqrt{K_p}}$$

Los valores numéricos de ambas constante son:

$$K_1 = \frac{1}{0,212} = 4,72 \qquad K_2 = \frac{1}{\sqrt{0,212}} = 2,17$$

La respuesta correcta es la **c**.

3.50. Prediga el efecto de un incremento de la presión sobre los equilibrios:



- a) En 1 hacia la izquierda, en 2 hacia la derecha.
 b) En 1 hacia la derecha, en 2 hacia la derecha.
 c) En 1 hacia la izquierda, en 2 no influye.
 d) En 1 hacia la derecha, en 2 no influye.

(O.Q.L. Castilla y León 2000)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

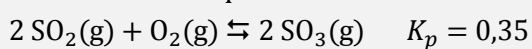
“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si aumenta la presión del recipiente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta baja, es decir, **hacia donde descienda el número de moléculas gaseosas** presentes en el equilibrio.

- En el **equilibrio 1**, el sistema se desplaza **hacia la izquierda**.
- En el **equilibrio 2**, al existir el mismo número de moléculas gaseosas en ambos lados de la reacción, **no influye**.

La respuesta correcta es la **c**.

3.51. La constante de equilibrio de la reacción:



Si se llena un recipiente con SO_3 con una presión parcial de 0,10 atm y con SO_2 y O_2 con una presión parcial cada uno de 0,20 atm, ¿la reacción está en equilibrio?

- a) No está en equilibrio.
 b) La información es insuficiente para decidir.
 c) Dependerá de la presión total.
 d) Sí está en equilibrio.

(O.Q.L. Castilla y León 2000) (O.Q.L. Valencia 2015)

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{SO}_3})^2}{(p_{\text{SO}_2})^2 (p_{\text{O}_2})} = 0,35$$

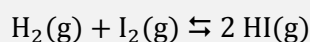
Sustituyendo en la expresión anterior los valores de las concentraciones dados se obtiene el cociente de reacción, Q_p :

$$Q_p = \frac{0,10^2}{0,20^2 \cdot 0,20} = 1,3$$

Como $Q_p > K_p$ quiere decir que el sistema **no está en equilibrio**. Para que se alcance este es preciso que Q_p se haga menor hasta que se iguale a K_p y para ello debe desplazarse hacia la formación de SO_2 y O_2 .

La respuesta correcta es la **a**.

3.52. Para la reacción:



el valor de K_c a 1.100 K es 25,0. Si inicialmente solo existe HI(g) con concentración de 4,00 mol L⁻¹, ¿cuál será la concentración de I₂(g) en el equilibrio, expresada en mol L⁻¹?

- a) 0,363
- b) 2,00
- c) 0,667
- d) 0,571
- e) 0,148

(O.Q.N. Barcelona 2001) (O.Q.L. Asturias 2004) (O.Q.L. Asturias 2009)

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	H ₂	I ₂	HI
<i>c</i> _{inicial}	—	—	4,00
<i>c</i> _{transformado}	—	—	2 <i>x</i>
<i>c</i> _{formado}	<i>x</i>	<i>x</i>	—
<i>c</i> _{equilibrio}	<i>x</i>	<i>x</i>	4,00 - 2 <i>x</i>

La expresión de la constante K_c es:

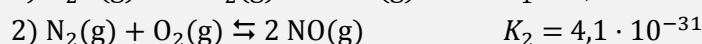
$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

El valor de x que se obtiene es:

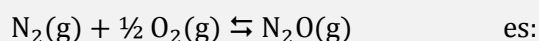
$$25,0 = \frac{(4,00 - 2x)^2}{x^2} \quad \rightarrow \quad x = [\text{I}_2] = 0,571 \text{ mol L}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **d**.

3.53. A partir de las constantes de equilibrio de las siguientes reacciones:



El valor de la constante de equilibrio para la siguiente reacción:



- a) $7,0 \cdot 10^{-44}$
- b) $4,2 \cdot 10^{17}$
- c) $2,4 \cdot 10^{-18}$
- d) $1,6 \cdot 10^{-9}$
- e) $2,6 \cdot 10^{-22}$

(O.Q.N. Barcelona 2001) (O.Q.L. Extremadura 2003) (O.Q.L. Extremadura 2005) (O.Q.N. Sevilla 2010)
(O.Q.L. Castilla y León 2013)

La expresión de la constante K_p de la reacción problema es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{N}_2\text{O}})}{(p_{\text{N}_2})(p_{\text{O}_2})^{1/2}}$$

Las expresiones de las constantes de equilibrio de las reacciones propuestas son, respectivamente:

$$K_1 = \frac{(p_{\text{NO}})^2}{(p_{\text{N}_2\text{O}})(p_{\text{O}_2})^{1/2}} = 1,7 \cdot 10^{-13}$$

$$K_2 = \frac{(p_{\text{NO}})^2}{(p_{\text{N}_2})(p_{\text{O}_2})} = 4,1 \cdot 10^{-31}$$

Como se observa, el valor de p_{NO} no aparece en la expresión de la constante K_p a calcular, por lo tanto, despejando dicho valor en K_1 y K_2 e igualando ambas expresiones se obtiene:

$$\left. \begin{aligned} (p_{\text{NO}})^2 &= K_1 (p_{\text{N}_2\text{O}}) (p_{\text{O}_2})^{1/2} \\ (p_{\text{NO}})^2 &= K_2 (p_{\text{N}_2}) (p_{\text{O}_2}) \end{aligned} \right\} \rightarrow K_p = \frac{(p_{\text{N}_2\text{O}})}{(p_{\text{N}_2}) (p_{\text{O}_2})^{1/2}} = \frac{K_2}{K_1}$$

Sustituyendo los valores de las constantes K_2 y K_1 se obtiene el valor de la constante K_p :

$$K_p = \frac{4,1 \cdot 10^{-31}}{1,7 \cdot 10^{-13}} = 2,4 \cdot 10^{-18}$$

La respuesta correcta es la **c**.

3.54. Para la reacción:



la expresión de la constante de equilibrio es:

- a) $K_c = [\text{O}_2][\text{Hg}]^2 / [\text{HgO}]^2$
- b) $K_c = [\text{O}_2]$
- c) $K_c = [\text{Hg}]^2 / [\text{HgO}]^2$
- d) $K_c = 1 / [\text{O}_2]$
- e) $K_c = [\text{H}_2] / [\text{HCl}]^2$

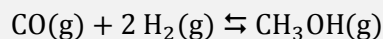
(O.Q.N. Barcelona 2001) (O.Q.L. Asturias 2004) (O.Q.L. País Vasco 2012)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_c es:

$$K_c = [\text{O}_2]$$

La respuesta correcta es la **b**.

3.55. Para la reacción:



$K_p = 91,4$ a 350 K y $K_p = 2,05 \cdot 10^{-4}$ a 298 K. ¿Cuál es el valor de ΔH° ?

- a) 49,9 kJ
- b) $2,08 \cdot 10^3$ kJ
- c) $3,74 \cdot 10^{-2}$ kJ
- d) 217 kJ
- e) 446 kJ

(O.Q.N. Barcelona 2001) (O.Q.N. Sevilla 2010)

La ecuación de van't Hoff (1884) relaciona la dependencia de la constante K_p con la temperatura:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

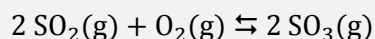
El valor de ΔH° es:

$$\ln \left(\frac{91,4}{2,05 \cdot 10^{-4}} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{350 \text{ K}} \right)$$

Se obtiene, $\Delta H^\circ = 217 \text{ kJ mol}^{-1}$.

La respuesta correcta es la **d**.

3.56. El dióxido de azufre reacciona con el oxígeno, en un recipiente cerrado, para formar trióxido de azufre, según la ecuación química:



Una vez alcanzado el equilibrio en el recipiente de volumen fijo, se puede decir que:

- a) Se ha gastado todo el SO_2 y O_2 iniciales.
- b) El SO_2 y el O_2 ya no reaccionan para formar SO_3 .
- c) El SO_3 no se descompone para dar SO_2 y O_2 .
- d) La cantidad de SO_3 permanece invariable.

(O.Q.L. Murcia 2001)

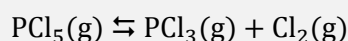
a) Falso. Cuando se alcanza el equilibrio deben estar presentes todas las especies implicadas en el mismo.

b-c) Falso. Cuando se alcanza el equilibrio SO_2 y O_2 siguen reaccionando para formar SO_3 , a la vez que el SO_3 se descompone en SO_2 y O_2 .

d) **Verdadero**. Cuando se alcanza el equilibrio las **cantidades de todas las especies** implicadas en dicho equilibrio permanecen **invariables**.

La respuesta correcta es la **d**.

3.57. Considerando el equilibrio dado por la ecuación:



al disminuir la cantidad de cloro en la mezcla en equilibrio:

- a) Aumenta la cantidad de $\text{PCl}_3(\text{g})$ y disminuye la de $\text{PCl}_5(\text{g})$.
- b) Aumentan la cantidad de $\text{PCl}_3(\text{g})$ y la de $\text{PCl}_5(\text{g})$.
- c) Aumenta la cantidad de $\text{PCl}_5(\text{g})$ y disminuye la de $\text{PCl}_3(\text{g})$.
- d) Disminuyen la cantidad de $\text{PCl}_5(\text{g})$ y la de $\text{PCl}_3(\text{g})$.

(O.Q.L. Murcia 2001)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si disminuye la cantidad de $\text{Cl}_2(\text{g})$ de la mezcla en equilibrio, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el el sentido en el que se reponga el Cl_2 eliminado, es decir, hacia formación de $\text{Cl}_2(\text{g})$ y $\text{PCl}_3(\text{g})$.

Al alcanzarse de nuevo el equilibrio, **aumenta la cantidad de $\text{PCl}_3(\text{g})$ y disminuye la cantidad de $\text{PCl}_5(\text{g})$** .

La respuesta correcta es la **a**.

3.58. Un recipiente cerrado, de volumen $V \text{ cm}^3$, contiene 2 mol de un gas A. Cuando la temperatura es de 25°C , el gas se descompone de acuerdo con la ecuación química:



alcanzándose el equilibrio cuando en el recipiente están presentes x mol de C y la presión reinante es de p atm. ¿Cuántos moles forman la mezcla gaseosa en equilibrio?

- a) $2 - x$
- b) $2 - 2x$
- c) $2x$
- d) $2 + x$

(O.Q.L. Murcia 2001)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

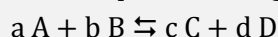
	A	B	C
n_{inicial}	2	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$2x$	—	—
n_{formado}	—	$2x$	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$2 - 2x$	$2x$	x

El número total de moles en el equilibrio es:

$$n_{\text{total}} = (2 - 2x) + 2x + x = 2 + x$$

La respuesta correcta es la **d**.

3.59. Para el equilibrio imaginario indicado por la ecuación química:



se debe cumplir que:

- La velocidad de la reacción directa es igual a la velocidad de la reacción inversa.
- Las concentraciones de A y B pueden variar pero el producto de ambas, $[A] \cdot [B]$, debe permanecer constante.
- No ocurre ningún tipo de reacción porque ya se ha alcanzado el equilibrio.
- Los coeficientes estequiométricos de cada especie deben ser idénticos.

(O.Q.L. Murcia 2001)

a) **Verdadero**. Las velocidades de las reacciones directa e inversa correspondientes al equilibrio propuesto se definen, respectivamente, como:

$$\left. \begin{array}{l} v_1 = k_1 [A]^a [B]^b \\ v_2 = k_2 [C]^c [D]^d \end{array} \right\} \rightarrow \text{en el equilibrio} \quad v_1 = v_2$$

donde k_1 y k_2 son las respectivas constantes de velocidad, $[A]$, $[B]$, $[C]$ y $[D]$ son las concentraciones en el equilibrio y a , b , c y d son los órdenes respectivos de cada una de las especies.

b) Falso. La expresión de la constante de equilibrio K_c es:

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

Cuando se alcanza el equilibrio los valores de $[A]$, $[B]$, $[C]$ y $[D]$ se mantienen constantes y guardan la relación propuesta en la constante K_c .

c) Falso. Cuando se alcanza el equilibrio las especies A y B siguen transformándose en C y D, y a la vez, C y D también se transforman en A y B. La peculiaridad del equilibrio es que las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales.

d) Falso. Los coeficientes estequiométricos de la reacción son los adecuados para que se cumpla la ley de conservación de la masa.

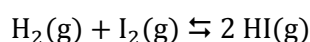
La respuesta correcta es la **a**.

3.60. Se hacen reaccionar $H_2(g)$ e $I_2(g)$ para dar $HI(g)$. Indique de cuál de las siguientes magnitudes dependerá el valor de la constante K_p cuando se haya alcanzado el equilibrio:

- La concentración inicial de H_2 .
- La temperatura.
- La presión total del sistema.
- El volumen de la vasija de reacción.

(O.Q.L. Castilla y León 2001)

Para el equilibrio:



La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{HI}})^2}{(p_{\text{H}_2})(p_{\text{I}_2})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p y_i$$

Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$K_p = \frac{(p y_{\text{HI}})^2}{(p y_{\text{H}_2})(p y_{\text{I}_2})} = \frac{(y_{\text{HI}})^2}{(y_{\text{H}_2})(y_{\text{I}_2})}$$

Como se observa, en este caso, la constante K_p no depende de la presión.

Teniendo en cuenta que para un gas a temperatura constante, presión y volumen son magnitudes inversamente proporcionales (ley de Boyle-Mariotte), la constante K_p tampoco depende del volumen de la vasija de reacción.

La expresión de K_p se puede simplificar aún más:

$$K_p = \frac{\frac{(n_{\text{HI}})^2}{n^2}}{\frac{n_{\text{H}_2}}{n} \frac{n_{\text{I}_2}}{n}} = \frac{(n_{\text{HI}})^2}{(n_{\text{H}_2})(n_{\text{I}_2})}$$

donde n es el número de moles totales en el equilibrio.

Por lo tanto, K_p no depende de $[\text{H}_2]$ inicial y de acuerdo con la ley del equilibrio químico, la constante K_p solo depende de la temperatura.

La respuesta correcta es la **b**.

3.61. El $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$ se descompone según la reacción:



Siendo $K_p = 0,0095$ a 120°C . Si se quiere impedir cualquier pérdida de peso al pesar Ag_2CO_3 a 120°C , la presión parcial del CO_2 deberá ser:

- Mayor que $0,0095$ atm.
- Menor que $0,0095$ atm.
- Igual a la presión parcial del $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$.
- Igual a 1 atm.

(O.Q.L.: Castilla y León 2001) (O.Q.L. Asturias 2005)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$

Si $p_{\text{CO}_2} > 0,0095$ atm, se tendrá que $Q_p > K_p$, y para que se alcance de nuevo el equilibrio a esa temperatura el sistema se debe desplazar hacia la formación de Ag_2CO_3 .

La respuesta correcta es la **a**.

3.62. El equilibrio dinámico implica:

- Una tendencia solo hacia la entalpía mínima.
- Una tendencia solo hacia el desorden molecular o entropía máxima.
- Un reajuste entre las tendencias hacia la entalpía mínima y la entropía máxima.
- Un reajuste entre las tendencias hacia un máximo de calor y mínimo trabajo.

(O.Q.L. Castilla y León 2001)

Un sistema alcanza el equilibrio cuando $\Delta G = 0$. Si se tiene en cuenta que:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

el equilibrio dinámico implica que las especies del equilibrio no tengan tendencia a convertirse unas en otras. Para ello se necesita un reajuste en el sistema que haga que ΔH tienda al mínimo, mientras que ΔS tienda al máximo y así perder capacidad de desordenarse.

La respuesta correcta es la c.

3.63. Indique cuál o cuáles de los equilibrios siguientes, un aumento de la presión produce el efecto indicado:

- | | |
|---|---------------------------------|
| 1) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{S}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CS}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ | Desplazamiento hacia la derecha |
| 2) $\text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ | Desplazamiento hacia la derecha |
| 3) $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ | Ningún efecto |
| 4) $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$ | Ningún efecto |

- 3 y 4
- 2
- 1
- Ninguno

(O.Q.L. Castilla y León 2001)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si aumenta la presión del recipiente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta se haga menor, es decir, de forma que descienda el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio.

1) Falso. El sistema tiene los mismos moles de gas en reactivos y productos, por lo tanto, un aumento de presión no le afecta.

2) **Verdadero**. El sistema tiene más moles de gas en reactivos que en productos, por lo tanto, un aumento de presión hace que el sistema se desplace hacia la derecha.

3-4) Falso. El sistema tiene más moles de gas en productos que en reactivos, por lo tanto, un aumento de presión hace que el sistema se desplace hacia la izquierda.

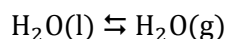
La respuesta correcta es la b.

3.64. Un recipiente contiene agua líquida y vapor en equilibrio a 100 °C y 1 atm. Si se aumenta la presión a temperatura constante:

- Se formará más vapor.
- Se formará más líquido.
- No se desplazará el equilibrio.
- Solidificará el vapor.

(O.Q.L. Castilla y León 2001) (O.Q.L. Castilla y León 2007) (O.Q.L. Castilla y León 2008)

Se trata del equilibrio de cambio de fase:

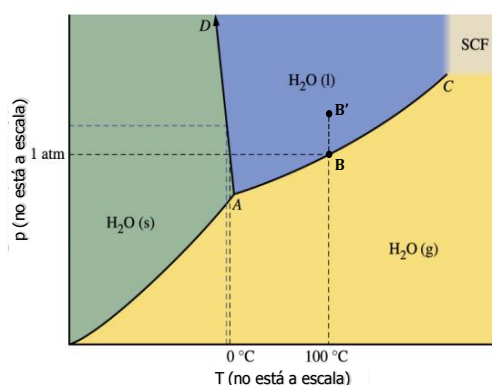


El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si aumenta la presión a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662), disminuye el volumen, y de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que descienda el volumen. Como el $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ es más densa que el $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ el volumen que ocupa el líquido es menor, por lo tanto, el sistema se desplaza hacia la formación de más líquido.

También puede verse a partir del diagrama de fases del agua:



En el punto B coexisten $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, al aumentar la presión a temperatura constante, se pasa al punto B' donde solo hay $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

La respuesta correcta es la **b**.

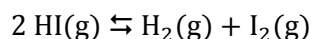
(Cuestión similar a la propuesta en Murcia 2006).

3.65. El $\text{HI}(\text{g})$ está disociado en un 20 % en I_2 y H_2 a $700\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm. Si se mantiene constante la temperatura y se aumenta la presión:

- La disociación será mayor que el 20 %.
- La disociación será menor que el 20 %.
- No se disociará.
- Se disociará igual, ya que la presión no afecta a este equilibrio.

(O.Q.L. Castilla y León 2001)

Se trata del equilibrio:



La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{H}_2}) (p_{\text{I}_2})}{(p_{\text{HI}})^2}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$K_p = \frac{(p y_{\text{H}_2}) (p y_{\text{I}_2})}{(p y_{\text{HI}})^2} = \frac{(y_{\text{H}_2}) (y_{\text{I}_2})}{(y_{\text{HI}})^2} \rightarrow K_p \text{ no depende de } p$$

Por lo tanto, **si se aumenta la presión el grado de disociación permanece constante.**

La respuesta correcta es la **d.**

3.66. En un matraz de 5 L se establece el siguiente equilibrio:



¿Cuál sería el efecto de agregar 1 g de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ a temperatura constante?

- 1) Aumentaría el CO_2 .
 - 2) No variaría el CO_2 .
 - 3) Disminuiría el CO_2 .
 - 4) Disminuiría la velocidad de reacción.
- a) Cierta solo la 1.
b) Cierta solo la 2.
c) Cierta solo la 3.
d) Ciertas la 1 y la 4.

(O.Q.L. Castilla y León 2001)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de K_p es:

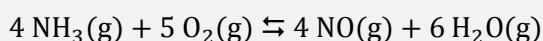
$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$

La constante K_p a determinada temperatura solo depende de la cantidad de CO_2 en el equilibrio.

Si se añade CaCO_3 a temperatura constante, la cantidad de CO_2 en el equilibrio no varía, ya que como se observa, la especie CaCO_3 no aparece en la expresión de la constante de equilibrio.

La respuesta correcta es la **b.**

3.67. En un recipiente cerrado, a volumen constante y alta temperatura, se produce de forma espontánea la siguiente reacción entre gases:



Como consecuencia de ello se hacen las siguientes afirmaciones:

- 1) Se produce un aumento de la densidad del sistema.
 - 2) Se produce un aumento de la presión en el sistema.
 - 3) Se produce un aumento de la entropía del sistema.
 - 4) Se produce una disminución de la energía libre del sistema.
- Señale si alguna de las proposiciones siguientes es errónea:
- a) 2 y 3.
b) 2 y 4.
c) Solo 3.
d) Solo 1.

(O.Q.L. Castilla y León 2001) (O.Q.L. Galicia 2016)

1) **Errónea.** La masa y el volumen permanecen constantes, por tanto, la densidad también lo es.

2) Correcta. Como se produce un aumento en la cantidad de los productos gaseosos formados, se produce un aumento de presión en el sistema.

3) Correcta. Como se produce un aumento en la cantidad de los productos gaseosos formados, se produce un aumento de la entropía en el sistema.

4) Correcta. Al alcanzarse el equilibrio, se produce una disminución de la energía de Gibbs de los productos y de los reactivos hasta que $\Delta G = 0$.

La respuesta correcta es la **d.**

3.68. La presión y la temperatura del punto triple del CO_2 son 5,1 atm y $-56,7^\circ\text{C}$. Su temperatura crítica es 31°C . El CO_2 sólido es más denso que el CO_2 líquido. ¿Bajo qué condiciones de presión y temperatura el CO_2 es un líquido estable en equilibrio?

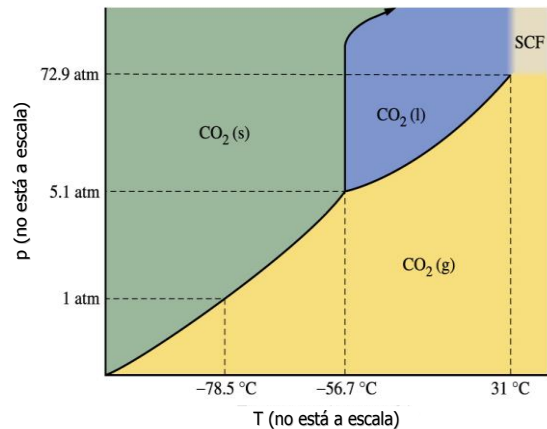
- 10 atm y -25°C .
- 5,1 atm y -25°C .
- 10 atm y 33°C .
- 5,1 atm y -100°C .
- 1 atm y $-56,7^\circ\text{C}$.

(O.Q.N. Oviedo 2002)

Tal como se observa en el diagrama de fases del CO_2 :

- Verdadero.** A 10 atm y -25°C el CO_2 es líquido.
- Falso. A 5,1 atm y -25°C el CO_2 es gas.
- Falso. A 10 atm y 33°C el CO_2 es fluido supercrítico (SCF), que está por encima de la $T_{\text{crítica}}$ y no se puede licuar.
- Falso. A 5,1 atm y -100°C el CO_2 es sólido.
- Falso. A 1 atm y $-56,7^\circ\text{C}$ el CO_2 es gas.

La respuesta correcta es la **a**.



3.69. Una reacción tiene una constante de velocidad de la reacción directa igual a $2,3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ y la constante de equilibrio es $4,0 \cdot 10^8$. ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad de la reacción inversa?

- $1,1 \cdot 10^{-15} \text{ s}^{-1}$
- $5,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
- $1,7 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$
- $9,2 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$
- $9,2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$

(O.Q.N. Oviedo 2002)

Sea, por ejemplo, la reacción que se verifica en única etapa:



las ecuaciones de velocidad de las reacciones directa e inversa son, respectivamente:

$$v_{(\text{directa})} = k_{\text{directa}} [A] \quad v_{(\text{inversa})} = k_{\text{inversa}} [P]$$

Cuando se alcanza el equilibrio se cumple que:

$$v_{(\text{directa})} = v_{(\text{inversa})}$$

Igualando los segundos miembros de las ecuaciones:

$$k_{\text{directa}} [A] = k_{\text{inversa}} [P]$$

Se define la constante de equilibrio, K , como:

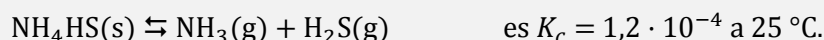
$$K = \frac{k_{\text{directa}}}{k_{\text{inversa}}} = \frac{[P]}{[A]}$$

El valor de k_{inversa} es:

$$4,0 \cdot 10^8 = \frac{2,3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}}{k_{\text{inversa}}} \quad \rightarrow \quad k_{\text{inversa}} = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **b**.

3.70. La constante de equilibrio para la reacción:



Cuando una muestra de $\text{NH}_4\text{HS(s)}$ se encierra en un recipiente a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, la presión parcial de NH_3 en el equilibrio con el sólido es:

- a) $7,2 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$
- b) $0,27 \text{ atm}$
- c) $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$
- d) $0,8 \text{ atm}$
- e) $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$

(O.Q.N. Oviedo 2002)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_c es:

$$K_c = [\text{NH}_3] [\text{H}_2\text{S}]$$

Según la estequiometría de la reacción y considerando que los gases se comportan de forma ideal:

$$[\text{NH}_3] = [\text{H}_2\text{S}] = \frac{p_{\text{NH}_3}}{RT}$$

Sustituyendo en la expresión de K_c :

$$K_c = \left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{RT} \right)^2$$

El valor de p_{NH_3} es:

$$1,2 \cdot 10^{-4} = \left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{0,082 \cdot (25 + 273,15)} \right)^2 \quad \rightarrow \quad p_{\text{NH}_3} = 0,27 \text{ atm}$$

La respuesta correcta es la **b**.

3.71. En cuál de las siguientes reacciones en equilibrio se cumple que K_c y K_p tienen distinto valor a una temperatura dada:

- a) $\text{H}_2\text{O(g)} + \text{CO(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- b) $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI(g)}$
- c) $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g}) + \text{NO(g)}$
- d) $\text{C(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO(g)}$

(O.Q.L. Murcia 2002)

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas}$

Para que $K_c \neq K_p$ es preciso que $\Delta v \neq 0$.

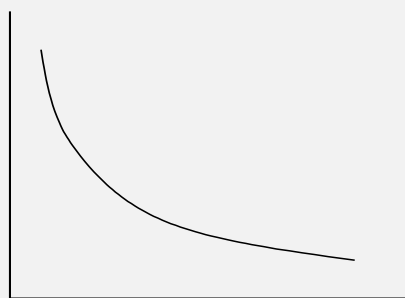
De los equilibrios propuestos, el único que cumple dicha condición es:



La respuesta correcta es la **d**.

3.72 Al representar el % de producto presente en una mezcla en reacción (eje Y) frente a la presión una vez alcanzado el equilibrio (eje X), se obtiene la gráfica de la figura. ¿A qué sistema en equilibrio debe corresponderle esta gráfica?

- a) $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g})$
 b) $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$
 c) $3 \text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$
 d) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$



(O.Q.L. Murcia 2002) (O.Q.L. Asturias 2011)

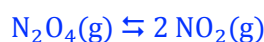
El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Como se observa en la gráfica propuesta, se trata de un equilibrio en el que existe menor concentración de producto conforme aumenta la presión en el sistema.

Si aumenta la presión del recipiente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio.

De los equilibrios propuestos, el único que tiene menos moles de gas en reactivos que en productos es:



La respuesta correcta es la **b**.

3.73. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones, referidas al equilibrio químico, es correcta?

- a) El valor de las constantes K_c y K_p solo depende de la temperatura a la que se alcance el equilibrio.
 b) Para los equilibrios químicos en fase gaseosa K_c y K_p son iguales.
 c) El grado de disociación indica la cantidad de moles de sustancia que se han disociado una vez alcanzado el equilibrio.
 d) La presión siempre influye sobre un equilibrio químico.

(O.Q.L. Murcia 2002)

a) **Verdadero**. De acuerdo con la ley del equilibrio, el valor de la constante de equilibrio solo depende de la temperatura.

b) Falso. La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta\nu = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas}$

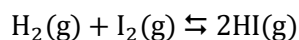
Para que $K_c = K_p$ es preciso que $\Delta\nu = 0$.

c) Falso. No basta con conocer los moles disociados, ya que el grado de disociación se define como:

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

d) Falso. La presión no influye en los equilibrios en los que existe igual número de moles de gas en reactivos y productos.

Por ejemplo, para el equilibrio:



La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{HI}})^2}{(p_{\text{H}_2}) (p_{\text{I}_2})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p y_i$$

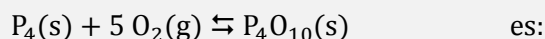
Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$K_p = \frac{(p y_{\text{HI}})^2}{(p y_{\text{H}_2}) (p y_{\text{I}_2})} = \frac{(y_{\text{HI}})^2}{(y_{\text{H}_2}) (y_{\text{I}_2})}$$

como se observa, la constante K_p no depende de la presión.

La respuesta correcta es la **a**.

3.74. La expresión correcta para la constante del equilibrio:



a) $K_c = \frac{[\text{P}_4\text{O}_{10}]}{[\text{P}_4] [\text{O}_2]^5}$

b) $K_c = \frac{[\text{P}_4\text{O}_{10}]}{5 [\text{P}_4] [\text{O}_2]}$

c) $K_c = [\text{O}_2]^5$

d) $K_c = \frac{1}{[\text{O}_2]^5}$

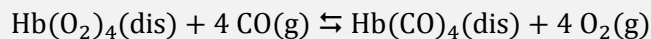
(O.Q.L. Murcia 2002)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de su constante de equilibrio es:

$$K_c = \frac{1}{[\text{O}_2]^5}$$

La respuesta correcta es la **d**.

3.75. En el equilibrio:



donde Hb indica hemoglobina, ¿cómo se debería actuar en los casos de envenenamiento por monóxido de carbono?

- a) Disminuyendo la presión de oxígeno.
- b) Aumentando la presión de oxígeno.
- c) Disminuyendo la concentración de hemoglobina.
- d) Metiéndose en una bañera.

(O.Q.L. Murcia 2002)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

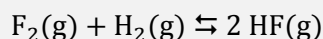
“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

El envenenamiento por CO implica un aumento en la presión de esta sustancia. Si se aumenta la presión parcial del CO, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje esta presión, es decir, hacia la formación de $\text{Hb}(\text{CO})_4$ y O_2 .

Si se desea **impedir** el desplazamiento del equilibrio en el sentido de la **formación de $\text{Hb}(\text{CO})_4$** , es necesario aumentar la cantidad de O_2 , en otras palabras, **aumentar la presión parcial del O_2** .

La respuesta correcta es la **b**.

3.76. En la reacción:



con $\Delta H = -536 \text{ kJ}$ y energía de activación 208 kJ , ¿cuál de los siguientes enunciados no es correcto?

- El calor de formación es -268 kJ mol^{-1} .
- En el equilibrio, un aumento de la temperatura favorece la reacción inversa, aumentando la concentración de $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{F}_2(\text{g})$.
- En el equilibrio, un aumento de la temperatura y la presión favorece la reacción directa, aumentando la concentración de $\text{HF}(\text{g})$.
- La energía de activación de la reacción inversa es 372 kJ por mol de HF .

(O.Q.L. Castilla y León 2002)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) Verdadero. Teniendo en cuenta que se forma HF a partir de los elementos que lo integran en su forma más estable en condiciones estándar, si se desprenden 536 kJ en la formación de 2 moles de HF , la entalpía de formación de esta sustancia es:

$$\frac{-536 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} = -268 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) Verdadero. Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y esta descienda. Como se trata de una reacción exotérmica, el equilibrio se desplaza hacia la formación de H_2 y F_2 , lo que hace aumentar la concentración de estas sustancias en el nuevo equilibrio.

c) **Falso**. Si aumenta la presión del recipiente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. En este caso, **el aumento de presión no influye** al existir el mismo número de moléculas gaseosas en ambos lados de la reacción.

Por otra parte, el aumento de temperatura ya está respondido en el apartado anterior.

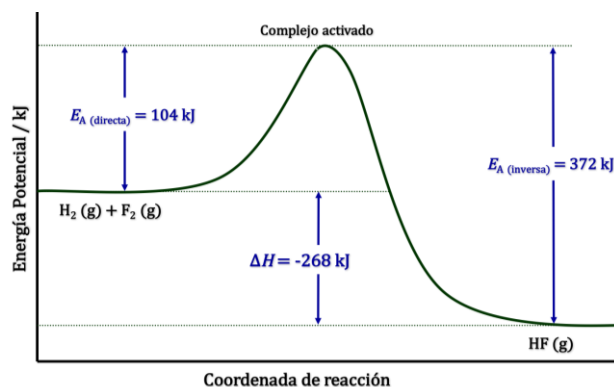
d) Verdadero. A la vista del diagrama energético, por mol de HF formado:

La energía de activación de la reacción inversa es:

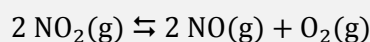
$$\Delta H = E_A(\text{directa}) - E_A(\text{inversa})$$

$$E_A(\text{inversa}) = 104 \text{ kJ} - (-268 \text{ kJ}) = 372 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **c**.



3.77. Para el sistema:



Sabiendo que se parte de 1 mol de NO_2 en un recipiente de 1 L, se postulan las siguientes expresiones de K_c siendo $x = [\text{O}_2]$.

$$1) K_c = \frac{x^2 \cdot x}{(1 - 2x)^2} \quad 2) K_c = \frac{x^2 \cdot x}{1} \quad 3) K_c = \frac{2x^2 \cdot x}{(1 - x)^2} \quad 4) K_c = \frac{x \cdot x}{1 - x}$$

¿Cuál de estas expresiones es cierta?

- a) Todas
- b) Ninguna
- c) Solo la 2
- d) Solo la 1

(O.Q.L. Asturias 2002)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	NO_2	NO	O_2
n_{inicial}	1	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$2x$	—	—
n_{formado}	—	$2x$	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$1 - 2x$	$2x$	x

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2}$$

El valor de K_c teniendo en cuenta que $V = 1 \text{ L}$ es:

$$K_c = \frac{(2x)^2 \cdot x}{(1 - 2x)^2} = \frac{4x^2 \cdot x}{(1 - 2x)^2}$$

Como se observa, la expresión de K_c **no coincide con ninguna** de las cuatro propuestas.

La respuesta correcta es la **b**.

3.78. La siguiente afirmación:

“La constante de equilibrio de una reacción exotérmica disminuye cuando aumenta la temperatura”.

- a) Es falsa.
- b) Es cierta siempre.
- c) Es cierta solo para reacciones espontáneas.
- d) Es cierta solo para reacciones no espontáneas.
- e) Es cierta solo para reacciones en fase gaseosa.

(O.Q.N. Tarazona 2003) (O.Q.L. Asturias 2007) (O.Q.L. Cantabria 2011)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Para el equilibrio:



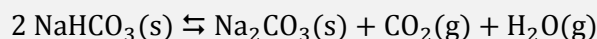
la expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_c = \frac{[B]}{[A]}$$

Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y esta descienda. Al tratarse de un proceso exotérmico la reacción se desplaza hacia la formación de los reactivos. Por lo tanto, si aumenta [A] y, disminuye [B], el valor de la constante de equilibrio disminuye.

La respuesta correcta es la **b**.

3.79. En un recipiente vacío se introduce cierta cantidad de hidrogenocarbonato de sodio sólido y se calienta hasta 120 °C. Cuando se alcanza el equilibrio dado por la ecuación química:



la presión en el interior del recipiente es de 2,26 atm. Indique el valor de la constante de equilibrio K_p para dicho proceso en las citadas condiciones.

- a) 6,63 atm²
- b) 5,12 atm²
- c) 1,28 atm²
- d) 1,13 atm²

(O.Q.L. Murcia 2003) (O.Q.L. Murcia 2008)

De acuerdo con la estequiometría de la reacción y la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left. \begin{array}{l} p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = p \\ p_t = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} = 2p \end{array} \right\} \rightarrow p = \frac{p_t}{2} = \frac{2,26 \text{ atm}}{2} = 1,13 \text{ atm}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de K_p es:

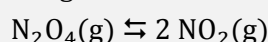
$$K_p = (p_{\text{CO}_2}) (p_{\text{H}_2\text{O}})$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = p^2 = 1,13^2 = 1,28$$

La respuesta correcta es la **c**.

3.80. La siguiente reacción:



alcanza el equilibrio a la temperatura de 150 °C siendo $K_c = 3,20 \text{ mol L}^{-1}$. ¿Cuál debe ser el volumen del reactor en el que transcurre la reacción para que en él estén en equilibrio 1 mol de N_2O_4 y 2 mol de NO_2 ?

- a) 1,60 L
- b) 0,80 L
- c) 1,25 L
- d) 2,50 L

(O.Q.L. Murcia 2003) (O.Q.L. Castilla-La Mancha 2008) (O.Q.L. Asturias 2017)

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

El volumen del reactor es:

$$3,20 = \frac{(2/V)^2}{1/V} \rightarrow V = 1,25 \text{ L}$$

La respuesta correcta es la **c**.

3.81. Indique cuál de las siguientes afirmaciones es falsa:

- Se alcanza el equilibrio químico cuando la concentración de reactivos es igual a la concentración de productos.
- Se alcanza el equilibrio químico cuando la velocidad de la reacción inversa se iguala a la velocidad de la reacción directa.
- Al aumentar la temperatura de un sistema en equilibrio este evoluciona favoreciendo la reacción endotérmica.
- En un sistema en equilibrio, un catalizador disminuye, en la misma magnitud, la energía de activación requerida para la reacción directa y para la inversa.

(O.Q.L. Murcia 2003)

a) **Falso**. Cuando se alcanza el equilibrio, las concentraciones de productos y reactivos no tienen por qué igualarse, lo que ocurre es que permanecen constantes.

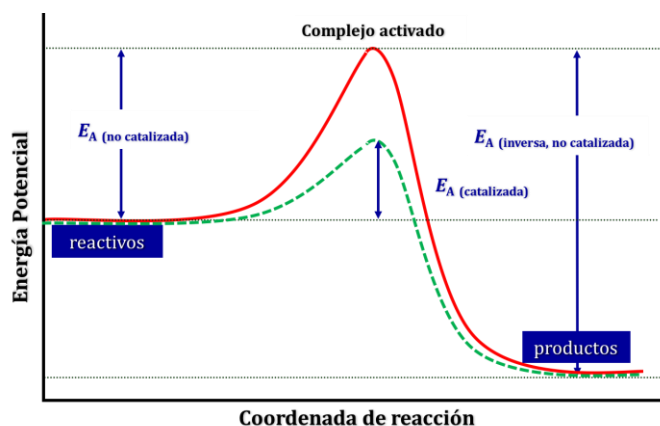
b) Verdadero. Cuando se alcanza el equilibrio se igualan las velocidades de la reacción directa e inversa.

c) Verdadero. Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier (1884):

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

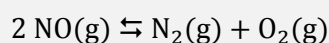
el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y descienda la temperatura. La reacción endotérmica es la consume calor para producirse.

d) Verdadero. Como se observa en la gráfica, la adición del catalizador disminuye por igual la energía de activación de las reacciones directa e inversa.



La respuesta correcta es la **a**.

3.82. Considere la reacción en equilibrio



¿Qué le ocurrirá a la concentración de $\text{NO}(\text{g})$ cuando, sin variar la temperatura, se disminuya hasta $1/3$ de su valor inicial el volumen del recipiente que contiene la mezcla gaseosa en equilibrio?

- Se triplicará.
- Se hará seis veces mayor.
- Se reducirá a la tercera parte.
- No variará.

(O.Q.L. Murcia 2003)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si disminuye el volumen hasta la tercera parte a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) se triplica la presión del recipiente. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la presión, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. En este caso, el número de moléculas de gas en ambas partes de la reacción es el mismo, por lo tanto, **la modificación del volumen no altera el equilibrio**.

Si el volumen se reduce a un tercio del inicial la concentración de NO(g) se triplica.

La respuesta correcta es la **a**.

3.83. Considere el siguiente sistema en reacción en un recipiente cerrado y una vez alcanzado el equilibrio:



A una temperatura determinada, ¿quién será proporcional a la constante de equilibrio?

- Las cantidades de $\text{CaCO}_3(\text{s})$, $\text{CaO}(\text{s})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$ en el equilibrio.
- La cantidad inicial de $\text{CO}_2(\text{g})$.
- La cantidad de $\text{CO}_2(\text{g})$ en el equilibrio.
- La cantidad de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ inicial.

(O.Q.L. Murcia 2003)

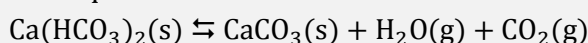
Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de K_p es:

$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$

La constante K_p a determinada temperatura **solo depende de la cantidad de $\text{CO}_2(\text{g})$** en el equilibrio.

La respuesta correcta es la **c**.

3.84. En el equilibrio:



donde $\Delta H > 0$ para el proceso de descomposición:

- Un aumento de la temperatura desplaza el equilibrio hacia la derecha.
- Un aumento de la temperatura no influye por tratarse de un equilibrio.
- Un aumento de la presión facilita la descomposición del hidrogenocarbonato.
- K_c y K_p son iguales.

(O.Q.L. Castilla y León 2003)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) **Verdadero**. Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y esta descienda. Como se trata de una reacción endotérmica, el equilibrio **se desplaza hacia la formación de CaCO_3 (derecha)**.

b) Falso. Como se ha visto en el apartado anterior las variaciones de temperatura sí que influyen en el desplazamiento del equilibrio. Es más, la temperatura es la única variable que hace cambiar la constante de equilibrio de una reacción.

c) Falso. Si aumenta la presión del recipiente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. En este caso, el equilibrio se desplaza hacia la formación de hidrogenocarbonato.

d) Falso. La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta\nu = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = (1 + 1) - 0 = 2$

Para que $K_c = K_p$ es preciso que $\Delta\nu = 0$.

La respuesta correcta es la **a**.

3.85. En un equilibrio $K_p = K_c$ si:

- a) Todas las especies son gases.
- b) Se ha alcanzado el equilibrio.
- c) Se produce en condiciones homogéneas.
- d) La variación entre el número de moles gaseosos de productos y reactivos es nula.

(O.Q.L. Madrid 2003) (O.Q.L. La Rioja 2004)

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

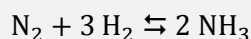
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas}$

En el caso de que $\Delta\nu = 0$, se cumple que $K_c = K_p$.

La respuesta correcta es la **d**.

3.86. Dado el equilibrio químico en fase gaseosa:



¿Cómo se obtendría mayor cantidad de amoníaco?

- a) Aumentando la presión total del recipiente.
- b) Disminuyendo la presión total del recipiente.
- c) Disminuyendo la presión parcial del nitrógeno.
- d) Disminuyendo la presión parcial del hidrógeno.

(O.Q.L. Madrid 2003) (O.Q.L. La Rioja 2004)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

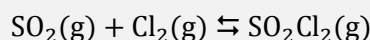
a) **Verdadero**. Si aumenta la presión total del recipiente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. En este caso se desplaza hacia la derecha, por lo que aumenta la cantidad de NH_3 .

b) Falso. Es el opuesto al anterior. El sistema se desplaza hacia la formación de N_2 y H_2 .

c-d) Falso. Si disminuye la presión parcial del N_2 (o H_2), de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que aumente dicha presión parcial, es decir, hacia la formación de estas sustancias.

La respuesta correcta es la **a**.

3.87. Para el equilibrio:



si se añade cloro, manteniendo la temperatura constante:

- a) El equilibrio no se modifica.
- b) Se produce un desplazamiento hacia los reactivos.
- c) Se produce un desplazamiento hacia los productos.
- d) Se produce un aumento de la constante de equilibrio.

(O.Q.L. Madrid 2003) (O.Q.L. La Rioja 2004)

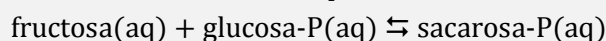
El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

- a) Falso. Si se añade Cl_2 a temperatura constante se equilibrio se rompe.
- b) Falso. Si se añade Cl_2 , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que consume esta sustancia, es decir, hacia la formación de los productos.
- c) **Verdadero.** Si se añade Cl_2 , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que consume esta sustancia, es decir, hacia la formación de los productos.
- d) Falso. Si se añade Cl_2 a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza hacia la formación de los productos. Las nuevas cantidades de las sustancias en el equilibrio son diferentes a las existentes antes de añadir Cl_2 pero la relación entre ellas se mantiene de acuerdo con la expresión de K_p por lo que el valor de la constante no cambia al no variar la temperatura.

La respuesta correcta es la **c**.

3.88. La sacarosa-P se sintetiza por reacción de fructosa y glucosa-P, según:



La constante de equilibrio es 0,0500. ¿Hasta qué volumen debe ser diluida una disolución que contiene 0,0500 mol de cada uno de los reactivos, fructosa y glucosa-P para que en el equilibrio enzimático se tenga un 3,00 % de conversión a sacarosa-P?

- a) 0,0078 m³
- b) 78,4 cm³
- c) 784 mL
- d) 7,84 L
- e) 0,784 dm³

(O.Q.N. Valencia de D. Juan 2004)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	fructosa	glucosa-P	sacarosa-P
n_{inicial}	0,0500	0,0500	—
$n_{\text{transformado}}$	x	x	—
n_{formado}	—	—	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,0500 - x$	$0,0500 - x$	x

La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_c = \frac{[\text{sacarosa} - P]}{[\text{fructosa}] [\text{glucosa} - P]} = \frac{\frac{x}{V}}{\frac{(0,0500 - x)}{V} \frac{(0,0500 - x)}{V}} = \frac{x}{(0,0500 - x)^2} \cdot V$$

Sabiendo que la conversión es del 3,0 %:

$$x = 0,0500 \text{ mol} \cdot \frac{3,00 \text{ mol (convertido)}}{100 \text{ mol (inicial)}} = 0,00150 \text{ mol}$$

Sustituyendo en la expresión de K_c se obtiene el volumen final de la disolución:

$$0,0500 = \frac{0,00150}{(0,0500 - 0,00150)^2} \cdot V \quad \rightarrow \quad V = 0,0784 \text{ L} \cdot \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} = 78,4 \text{ cm}^3$$

La respuesta correcta es la **b**.

3.89. Se quiere eliminar el vapor de agua de un recipiente. Utilizando la siguiente información, ¿cuál será la reacción correspondiente al mejor reactivo desecante?

- | | |
|---|--------------------------|
| a) $\text{Cu(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CuO(s)} + \text{H}_2\text{(g)}$ | $K_c = 2 \cdot 10^{-18}$ |
| b) $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ | $K_c = 100$ |
| c) $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(g)}$ | $K_c = 2 \cdot 10^{17}$ |
| d) $2 \text{H}^+\text{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}\text{(aq)} \rightleftharpoons \text{SO}_3\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$ | $K_c = 10^{-28}$ |
| e) $\text{GdOCl(s)} + 2 \text{HCl(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(g)} + \text{GdCl}_3\text{(s)}$ | $K_c = 0,12$ |

(O.Q.N. Valencia de D. Juan 2004) (O.Q.L. Cantabria 2011)

Escribiendo todos los equilibrios de forma que el H_2O sea un reactivo, **la reacción que posea el mayor valor de la constante de equilibrio** será aquella en la que esté presente **el mejor reactivo desecante**, ya que hace que el equilibrio se encuentra más desplazado hacia la derecha.

El valor de la constante de equilibrio de las reacciones inversas en los casos c), d) y e) es:

- c) $\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$

$$K_c' = \frac{1}{K_c} = 5 \cdot 10^{-18}$$

- d) $\text{SO}_3\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons 2 \text{H}^+\text{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}\text{(aq)}$

$$K_c' = \frac{1}{K_c} = 10^{28} \quad \rightarrow \quad \text{SO}_3 \text{ es el mejor desecante}$$

- e) $\text{GdCl}_3\text{(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{GdOCl(s)} + 2 \text{HCl(g)}$

$$K_c' = \frac{1}{K_c} = 8,3$$

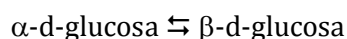
La respuesta correcta es la **d**.

3.90. Cuando se disuelve en agua α -d-glucosa, sufre una conversión parcial a β -d-glucosa con propiedades físicas ligeramente diferentes. Esta conversión denominada mutarrotación se detiene cuando el 63,6 % de la glucosa está en forma α . ¿Cuál sería la K del equilibrio de mutarrotación?

- $1,75 \cdot 10^{-3}$
- 0,636
- $6,36 \cdot 10^{-5}$
- $6,36 \cdot 10^{13}$
- 1,75

(O.Q.N. Valencia de D. Juan 2004)

La ecuación química correspondiente al equilibrio de mutarrotación es:



La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	$\alpha\text{-d-glucosa}$	$\beta\text{-d-glucosa}$
C_{inicial}	1	—
$C_{\text{transformado}}$	x	—
C_{formado}	—	x
$C_{\text{equilibrio}}$	$1 - x$	x

Sabiendo que $x = 0,636$ y sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio se obtiene:

$$K_c = \frac{[\alpha\text{-d-glucosa}]}{[\beta\text{-d-glucosa}]} = \frac{0,636}{1 - 0,636} = 1,75$$

La respuesta correcta es la e.

3.91. La K_a del CH_3COOH , es $1,8 \cdot 10^{-5}$ y su velocidad de disociación es $v = 8 \cdot 10^5 [\text{CH}_3\text{COOH}]$. ¿Cuál sería la constante de velocidad de la reacción de asociación de H^+ y CH_3COO^- ?

- a) $4,4 \cdot 10^{10}$
- b) $1,25 \cdot 10^{-6}$
- c) $4,4 \cdot 10^6$
- d) $8 \cdot 10^5$
- e) $1,8 \cdot 10^5$

(O.Q.N. Valencia de D. Juan 2004)

La ecuación química correspondiente a la disociación del CH_3COOH :



Las ecuaciones de velocidad correspondientes a la disociación y a la asociación son, respectivamente:

$$v_{(\text{disociación})} = k_{\text{disociación}} [\text{CH}_3\text{COOH}] \quad v_{(\text{asociación})} = k_{\text{asociación}} [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+]$$

Cuando se igualan ambas velocidades se alcanza el equilibrio:

$$k_{\text{disociación}} [\text{CH}_3\text{COOH}] = k_{\text{asociación}} [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+]$$

se obtiene:

$$\frac{k_{\text{disociación}}}{k_{\text{asociación}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+]}$$

Según la ley de acción de masas, la constante de equilibrio es:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+]}$$

Igualando ambas expresiones se obtiene:

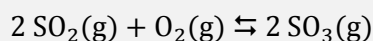
$$K_a = \frac{k_{\text{disociación}}}{k_{\text{asociación}}}$$

El valor de la constante de velocidad de asociación es:

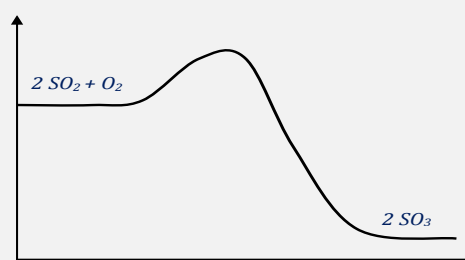
$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{8,0 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}}{k_{\text{asociación}}} \rightarrow k_{\text{asociación}} = 4,4 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

La respuesta correcta es la a.

3.92. El trióxido de azufre se utiliza industrialmente para preparar ácido sulfúrico. Se forma por la combinación de dióxido de azufre con un exceso de aire. El V_2O_5 puede utilizarse como catalizador de la reacción:



El perfil de energía para esta reacción aparece en la figura adjunta.



¿Cuál de las siguientes actuaciones modificará el equilibrio en el sentido de aumentar la formación de trióxido de azufre al tiempo que aumente la velocidad de reacción?

- Disminuir el volumen del vaso de reacción a temperatura constante.
- Incrementar la temperatura del vaso de reacción a presión constante.
- Disminuir la temperatura del vaso de reacción a presión constante.
- Incrementar la cantidad de pentaóxido de divanadio.

(O.Q.L. Murcia 2004)

La velocidad de la reacción viene dada por la expresión:

$$v = k [\text{SO}_2]^a [\text{O}_2]^b$$

Por otra parte, la constante de velocidad k aumenta con la temperatura según la expresión de Arrhenius (1889):

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

En la gráfica propuesta se observa que el contenido energético de los productos es menor que el de los reactivos, lo quiere decir que se trata de un proceso exotérmico.

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) **Verdadero.** Si **disminuye el volumen** a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) aumenta la presión del recipiente. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. En este caso, **el sistema se desplaza hacia la formación de SO_3 .**

Al disminuir el volumen aumenta la concentración de las especies reaccionantes y, por tanto, **aumenta la velocidad de la reacción.**

b) Falso. Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el calor aportado y esta descienda. Como se trata de un proceso exotérmico el equilibrio se desplaza hacia la formación de SO_2 .

c) Falso. Si disminuye la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se produzca calor y esta aumente. Como se trata de un proceso exotérmico el equilibrio se desplaza hacia la formación de SO_3 .

De acuerdo con la expresión de Arrhenius, si disminuye la temperatura disminuye el valor de k y con ello la velocidad de la reacción.

d) Falso. La adición de más cantidad del catalizador V_2O_5 no altera el equilibrio ya que un catalizador disminuye por igual la energía de la activación de las reacciones directa e inversa.

La respuesta correcta es la **a**.

3.93. El yodo es un sólido poco soluble en agua, en la que origina una disolución marrón. El sistema: $I_2(s) \rightleftharpoons I_2(aq)$ está en equilibrio y se añade más yodo sólido. ¿Qué ocurrirá?

- a) La disolución se teñirá de marrón más oscuro.
- b) La disolución tomará color marrón más claro.
- c) No tendrá efecto en el equilibrio.
- d) Aumentará la concentración de $I_2(aq)$.

(O.Q.L. Murcia 2004)

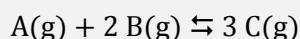
Se trata de un equilibrio heterogéneo en el que la expresión de K_c es:

$$K_c = [I_2(aq)]$$

La constante solo depende de la concentración de $I_2(aq)$, por lo que si se mantiene constante la temperatura este valor se mantiene constante. Por este motivo, al ser el I_2 insoluble en agua **la adición de más cantidad de $I_2(s)$ no tiene ningún efecto sobre el equilibrio** y la cantidad añadida se va al fondo del vaso.

La respuesta correcta es la **c**.

3.94. Sea la reacción exotérmica ($\Delta H^\circ < 0$) en equilibrio:



donde A, B y C son sustancias que se comportan como gases ideales.

Indique cuál de las siguientes actuaciones desplazará el equilibrio hacia la derecha:

- a) Una disminución de presión a temperatura constante.
- b) Una disminución de la temperatura del sistema.
- c) La adición de un catalizador.
- d) La adición de C al sistema a temperatura y presión constante.

(O.Q.L. Madrid 2004)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) Falso. Si disminuye la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta suba, es decir, hacia donde aumente el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. En este caso, como existe el mismo número de moléculas de gas en cada parte de la reacción este cambio no produce ningún efecto sobre el sistema en equilibrio.

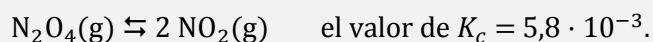
b) **Verdadero**. Si **disminuye la temperatura**, de acuerdo con el principio de Le Châtelier el sistema se desplaza en el sentido en el que se genere el calor eliminado y esta aumente. Al tratarse de un proceso exotérmico la reacción **se desplaza hacia la formación de los productos (derecha)**.

c) Falso. La adición de un catalizador disminuye la energía de activación tanto de la reacción directa como inversa, por lo tanto, no se modifica el equilibrio.

d) Falso. Si se añade C, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que consuma esta sustancia, es decir, hacia la formación de los reactivos (izquierda).

La respuesta correcta es la **b**.

3.95. Para la siguiente reacción:



Si la concentración inicial de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 0,040 \text{ M}$ y la concentración inicial de $\text{NO}_2(\text{g})$ es 0 M , ¿cuál es la concentración de equilibrio de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$?

- a) $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
- b) $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
- c) $9,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
- d) $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- e) $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

(O.Q.N. Luarca 2005) (O.Q.L. Madrid 2010) (O.Q.L. La Rioja 2013)

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	N_2O_4	NO_2
c_{inicial}	0,040	—
$c_{\text{transformado}}$	x	—
c_{formado}	—	$2x$
$c_{\text{equilibrio}}$	$0,040 - x$	$2x$

La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

Sustituyendo en la expresión de K_c :

$$5,8 \cdot 10^{-3} = \frac{(2x)^2}{(0,040 - x)} \quad \rightarrow \quad x = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

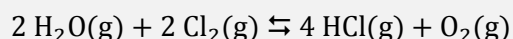
El valor de $[\text{N}_2\text{O}_4]$ en el equilibrio es:

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = (0,040 - 6,9 \cdot 10^{-3}) \text{ M} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

La respuesta correcta es la **b**.

(En Madrid 2010 la cantidad inicial de N_2O_4 es $0,50 \text{ M}$ y en La Rioja 2013 $0,6 \text{ M}$).

3.96. Considere la siguiente reacción química en equilibrio:



Este equilibrio puede desplazarse hacia la derecha por:

- a) Eliminación de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ de la mezcla.
- b) Adición de más $\text{O}_2(\text{g})$ a la mezcla.
- c) Adición de $\text{Ne}(\text{g})$ a la mezcla.
- d) Disminución del volumen de la mezcla.
- e) Aumento del volumen de la mezcla.

(O.Q.N. Luarca 2005) (O.Q.L. Asturias 2008) (O.Q.L. Murcia 2010) (O.Q.L. Asturias 2011) (O.Q.L. Castilla y León 2012)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) Falso. Si se elimina H_2O , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se forme esta sustancia. El equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

b) Falso. Si se añade O_2 , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma esta sustancia. El equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

c) Falso. Suponiendo que el Ne (gas inerte) se añade al equilibrio a volumen constante, el cambio producido es un aumento de la presión total del sistema por la adición del nuevo componente, pero manteniéndose constantes las presiones parciales de las sustancias implicadas en el equilibrio por lo que el valor de la constante K_p no cambia y el equilibrio no se altera.

d) Falso. Si se reduce el volumen del recipiente a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) aumenta la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde haya menos moléculas de gas, en este caso, hacia la izquierda.

e) **Verdadero**. Es la propuesta contraria al apartado d), **si aumenta el volumen** del recipiente a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte la presión en el interior del recipiente se reduce. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio **se desplaza** en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde haya más moléculas de gas, en este caso, **hacia la derecha**.

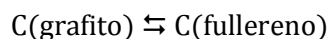
La respuesta correcta es la **e**.

3.97. Si la densidad del grafito es aproximadamente $2,0 \text{ g cm}^{-3}$ y la del fullereno $1,5 \text{ g cm}^{-3}$, ¿en qué sentido desplazará el equilibrio la aplicación de una presión elevada?

- Hacia la formación de grafito.
- Hacia la formación de fullereno.
- No hay desplazamiento.
- Se forman cantidades aproximadamente iguales de ambas variedades alotrópicas.

(O.Q.L. Madrid 2005) (O.Q.L. La Rioja 2005)

Se trata del equilibrio:



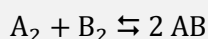
El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si **aumenta la presión** a temperatura constante, dado que ambos materiales son sólidos, no intervienen en la constante de equilibrio, sin embargo, es obvio que un aumento de la presión favorece la formación de materiales más compactos, es decir, más densos. Este cambio hace que **el sistema se desplace hacia la formación de C(grafito)**.

La respuesta correcta es la **a**.

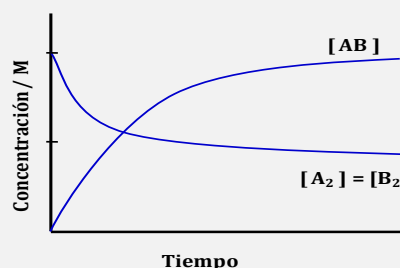
3.98. Para la siguiente reacción:



el gráfico de concentración de las especies implicadas frente al tiempo es:

El valor de la constante de equilibrio es:

- 1
- 2
- 4
- 8



(O.Q.L. Madrid 2005) (O.Q.L. La Rioja 2005)

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[AB]^2}{[A_2][B_2]}$$

Según la imagen, los valores de las concentraciones de las especies en el equilibrio son:

$$[AB] = 2 \text{ M} \quad [A_2] = [B_2] = 1 \text{ M}$$

El valor de la constante es:

$$K_c = \frac{2^2}{1^2} = 4$$

La respuesta correcta es la **c**.

3.99. ¿Cuál de los siguientes equilibrios se desplazará hacia la formación de reactivos cuando aumenta el volumen de la reacción?

- a) $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$
- b) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$
- c) $2 H_2S(g) \rightleftharpoons 2 H_2(g) + S_2(g)$
- d) $2 O_3(g) \rightleftharpoons 3 O_2(g)$
- e) $H_2(g) + F_2(g) \rightleftharpoons 2 HF(g)$
- f) $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2 CO(g)$
- g) $CO(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + NO(g)$

(O.Q.L. Madrid 2005) (O.Q.L. La Rioja 2005) (O.Q.L. La Rioja 2011)

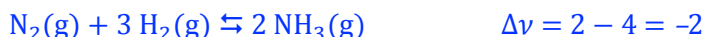
El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si aumenta el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662), disminuye la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde haya más moléculas gaseosas ($\Delta v < 0$).

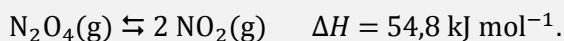
$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos}$$

El único equilibrio que cumple la condición propuesta es:



La respuesta correcta es la **a**.

3.100. Si se aumenta la temperatura, la constante del equilibrio:



- a) No cambia pero el equilibrio se alcanza más deprisa.
- b) No cambia pero el equilibrio se alcanza más despacio.
- c) Aumenta.
- d) Disminuye.

(O.Q.L. Murcia 2005)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y esta descienda. Como se trata de un proceso endotérmico el equilibrio se desplaza hacia la formación de NO_2 con lo que la cantidad de esta sustancia en el equilibrio se hace mayor mientras que la de N_2O_4 se hace menor.

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

como $[\text{NO}_2]$ aumenta y $[\text{N}_2\text{O}_4]$ disminuye, el valor de K_c aumenta.

La respuesta correcta es la c.

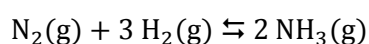
3.101. La constante de equilibrio, K_c , de una reacción siempre tiene como unidades:

- Mol L^{-1} .
- Es adimensional.
- No se pueden precisar, dependerá de las especies y estequiometría de la reacción.
- Las mismas que K_p .

(O.Q.L. Murcia 2005) (O.Q.L. Asturias 2006)

Las dimensiones de la constante K_c dependen de que equilibrio se estudie.

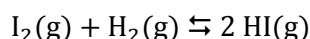
Por ejemplo, dado el equilibrio:



La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] [\text{H}_2]^3} \rightarrow \text{las unidades de la constante son } \text{L}^2 \text{ mol}^{-2}$$

Sin embargo, en el equilibrio:

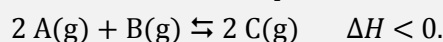


La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] [\text{I}_2]} \rightarrow \text{la constante es adimensional}$$

La respuesta correcta es la c.

3.102. Para el sistema en equilibrio:



- La velocidad de reacción será mayor a 1.000°C que a 640°C .
- Si la presión total de la mezcla en equilibrio es de 1 atm, entonces $K_c = K_p$.
- Al aumentar la presión total aumenta K_p .
- Si se expande el sistema, a temperatura constante, se favorece la formación de C.

(O.Q.L. Murcia 2005)

a) **Verdadero.** La velocidad de la reacción viene dada por la expresión:

La velocidad de la reacción viene dada por la expresión:

$$v = k [\text{A}]^a [\text{B}]^b$$

Por otra parte, la constante de velocidad, k , aumenta con la temperatura según la expresión de Arrhenius (1889):

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Por lo tanto, **si aumenta la temperatura, aumenta la velocidad de la reacción.**

b) Falso. La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta\nu = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 2 - (2 + 1) = -1$

En este caso, $K_c \neq K_p$ ya que $\Delta\nu \neq 0$.

El que la presión de la mezcla sea 1 atm no tiene ninguna influencia en la relación entre las constantes.

c) Falso. De acuerdo con la ley del equilibrio químico, el valor de la constante K_p solo cambia si cambia la temperatura, no cambia al variar la presión.

d) Falso. Si se expande el sistema a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) disminuye la presión total del recipiente. De acuerdo con el principio de Le Châtelier (1884):

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”

por lo tanto, el sistema se desplaza en el sentido en el que suba la presión, es decir, hacia donde aumente el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso, hacia la formación de A y B.

La respuesta correcta es la **a**.

3.103. Con respecto al equilibrio químico puede afirmarse que:

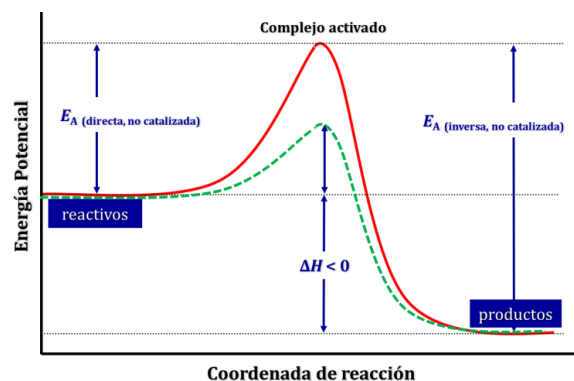
- La función de un catalizador es la sustitución del mecanismo de reacción por otro con una energía de activación más baja.
- La presencia de un catalizador hace más positivo el valor de la constante de equilibrio, al aumentar la concentración de los productos con respecto a la de los reactivos.
- La presencia de un catalizador en una reacción reversible desplaza el equilibrio hacia la derecha.
- Los catalizadores solo tienen efecto en los equilibrios homogéneos.

(O.Q.L. Murcia 2005)

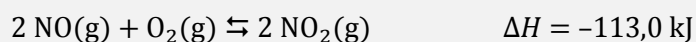
La figura muestra el diagrama energético de un proceso exotérmico en el que se comparan una reacción catalizada y otra no catalizada.

Tal como se observa, la función del catalizador es **disminuir la energía potencial del complejo activado**, en otras palabras, rebaja por igual las **energías de activación** de las reacciones directa e inversa, por lo que **proporciona un mecanismo de reacción alternativo con energía de activación más baja**.

La respuesta correcta es la **a**.



3.104. La reacción:



tiene una ecuación de velocidad:

$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2].$$

¿Cuál de los siguientes cambios aumentará el rendimiento de NO_2 y la velocidad?

- a) Un aumento de la presión total a temperatura constante.
- b) Adición de un catalizador a temperatura constante.
- c) Un aumento de la temperatura.
- d) Un aumento del volumen a temperatura constante.

(O.Q.L. Asturias 2005)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) Falso. Si aumenta la presión a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde menos moléculas gaseosas haya. En este caso, el sistema se desplaza hacia la formación de NO_2 por lo que aumenta el rendimiento de esta sustancia.

Como la temperatura permanece constante la constante de velocidad no cambia. Además, como la reacción se desplaza hacia la formación de NO_2 , los valores de $[\text{NO}]$ y $[\text{O}_2]$ disminuyen por lo que disminuye la velocidad de la reacción.

b) Falso. La adición de un catalizador aumenta la velocidad de la reacción directa e inversa por lo que no se aumenta el rendimiento en NO_2 .

c) Falso. Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume calor y esta descienda. Como se trata de un proceso exotérmico el sistema se desplaza hacia la formación de NO y O_2 . Por este motivo la cantidad de NO_2 disminuye y con ello el rendimiento.

Si la temperatura aumenta también lo hace la constante de velocidad. Además, como la reacción se desplaza hacia la formación de NO y O_2 , las concentraciones de estas especies aumentan por lo que también aumenta la velocidad de la reacción.

d) Falso. Si aumenta el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) disminuye la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde más moléculas gaseosas haya, en este caso hacia la formación de NO y O_2 por lo que disminuye el rendimiento de NO_2 .

Si la temperatura permanece constante, el valor de la constante de velocidad no cambia. Además, como la reacción se desplaza hacia la formación de NO y O_2 , las concentraciones de estas especies aumentan por lo que también aumenta la velocidad de la reacción.

Ninguna de las respuestas es correcta.

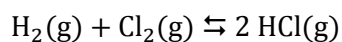
3.105. En una reacción en equilibrio:

- a) Lo único que puede cambiar las concentraciones de los componentes es un cambio en la temperatura.
- b) Un cambio en la temperatura no cambiará nunca las concentraciones de los componentes.
- c) Un cambio en la presión bastará para cambiar las concentraciones de los componentes.
- d) Un cambio en la concentración de cualquiera de los componentes cambiará todas las concentraciones.

(O.Q.L. Asturias 2005)

a-b) Falso. Las concentraciones de los componentes de una mezcla en equilibrio cambian además de con la temperatura con variaciones en el número de moles, presión y volumen.

c) Falso. Un cambio en la presión no produce ningún cambio en los equilibrios como el siguiente:

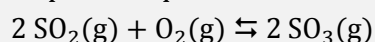


en los que existe el mismo número de moles de gas en productos y reactivos.

d) **Verdadero**. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, **un cambio en la concentración de una de las especies** del equilibrio hace que el sistema se desplace en el sentido opuesto lo que **hace cambiar las concentraciones de todas las especies** presentes.

La respuesta correcta es la **d**.

3.106. Si para el equilibrio:



Se supone que las concentraciones iniciales de todas las especies son 2,0 M, ¿cuáles de los siguientes grupos de valores no son posibles como concentración de equilibrio?

	SO ₂	O ₂	SO ₃
a)	1,8	1,9	2,2
b)	2,2	2,1	1,8
c)	2,4	2,4	1,6
d)	1,4	1,7	2,6

(O.Q.L. Asturias 2005)

▪ Suponiendo que la reacción transcurre hacia la derecha, la tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	SO ₂	O ₂	SO ₃
c _{inicial}	2,0	2,0	2,0
c _{transformado}	2x	x	—
c _{formado}	—	2x	x
c _{equilibrio}	2 - 2x	2 - x	2 + 2x

a) Posible. Si $x = 0,10$ M las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{SO}_2] = 1,8 \text{ M} \quad [\text{O}_2] = 1,9 \text{ M} \quad [\text{SO}_3] = 2,2 \text{ M}$$

d) Posible. Si $x = 0,30$ M las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{SO}_2] = 1,4 \text{ M} \quad [\text{O}_2] = 1,7 \text{ M} \quad [\text{SO}_3] = 2,6 \text{ M}$$

▪ Suponiendo que la reacción transcurre hacia la izquierda, la tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	SO ₂	O ₂	SO ₃
c _{inicial}	2,0	2,0	2,0
c _{transformado}	—	—	2x
c _{formado}	2x	x	—
c _{equilibrio}	2 + 2x	2 + x	2 - 2x

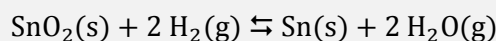
b) Posible. Si $x = 0,10$ M las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{SO}_2] = 2,2 \text{ M} \quad [\text{O}_2] = 2,1 \text{ M} \quad [\text{SO}_3] = 1,8 \text{ M}$$

c) **No posible.** En este caso no se cumple la estequiometría para ninguno de los dos sentidos ya que es imposible que partiendo de las mismas cantidades iniciales las cantidades en el equilibrio de SO_2 y O_2 sean iguales.

La respuesta correcta es la **c**.

3.107. Para la reacción:



a 750°C la presión total del sistema es $32,0 \text{ mmHg}$, siendo la presión parcial del agua $23,7 \text{ mmHg}$. La constante de equilibrio para dicha reacción es:

- a) $K_p = 7,30$
- b) $K_p = 5,25$
- c) $K_p = 3,80$
- d) $K_p = 8,15$

(O.Q.L. Castilla La Mancha 2005)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{H}_2\text{O}})^2}{(p_{\text{H}_2})^2}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión del H_2 es:

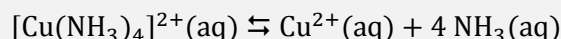
$$p_{\text{H}_2} = 32,0 \text{ mmHg} - 23,7 \text{ mmHg} = 8,30 \text{ mmHg}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{\left(23,7 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}\right)^2}{\left(8,30 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}\right)^2} = 8,15$$

La respuesta correcta es la **d**.

3.108. Para el equilibrio de disociación del complejo de cobre con amoníaco:



La afirmación correcta es:

- a) La adición de más NH_3 destruye el complejo.
- b) Al calentar, para eliminar NH_3 , el equilibrio se desplaza hacia la derecha.
- c) La adición de Cu desplaza el equilibrio hacia la derecha.
- d) La adición de KCl desplaza el equilibrio hacia la izquierda.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2005) (O.Q.L. Castilla-La Mancha 2009)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

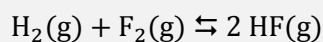
a) Falso. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, si se añade NH_3 el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consume esta sustancia, es decir, se desplaza hacia la izquierda, la formación del complejo.

b) **Verdadero.** Si se elimina NH_3 , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se reponga esta sustancia, es decir, **hacia la derecha** de forma que se destruye el complejo.

c-d) Falso. Las especies Cu y KCl no están presentes en el equilibrio por lo que no lo afectan.

La respuesta correcta es la **b**.

3.109. Un aumento de la presión en el recipiente de reacción en el que se está produciendo:



hará que:

- La temperatura disminuya.
- El equilibrio se desplace hacia la derecha.
- El equilibrio se desplace hacia la izquierda.
- No se afecte al equilibrio.

(O.Q.L. Castilla y León 2005)

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{H}_2}) (p_{\text{F}_2})}{(p_{\text{HF}})^2}$$

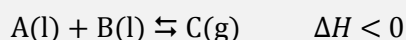
De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$K_p = \frac{(p y_{\text{H}_2}) (p y_{\text{F}_2})}{(p y_{\text{HF}})^2} = \frac{(y_{\text{H}_2}) (y_{\text{F}_2})}{(y_{\text{HF}})^2} \rightarrow K_p \text{ no depende de } p$$

Por lo tanto, **un aumento de la presión no afecta al equilibrio**.

La respuesta correcta es la **d**.

3.110. Para la reacción química:



Se puede afirmar:

- La reacción química es espontánea.
- Solo será espontánea a temperaturas bajas.
- Un aumento de la presión desplaza el equilibrio hacia los productos.
- La reacción química no se verá alterada por modificaciones de presión.

(O.Q.L. Castilla y León 2005)

a) **Verdadero**. La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \begin{cases} \Delta G > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso que transcurre con:

- $\Delta H < 0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S > 0$, aumenta el desorden ya que solo hay gas en los productos

Se cumple que $|\Delta H| > |T\Delta S|$, entonces $\Delta G < 0$ y **la reacción es espontánea a cualquier temperatura**.

b) Falso. Según se ha justificado en el apartado anterior.

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

c-d) Falso. Si aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. Como solo existe gas en los productos se desplaza hacia los reactivos.

La respuesta correcta es la **a**.

3.111. Un recipiente cerrado contiene una cierta cantidad de líquido en equilibrio con su vapor. Si el volumen del recipiente disminuye, ¿qué sucede cuando se establece el equilibrio?

- a) Disminuye la temperatura.
- b) Condensa parte del vapor.
- c) Aumenta la presión.
- d) Disminuye la presión.
- e) Parte del líquido pasa a la fase vapor.

(O.Q.N. Vigo 2006) (O.Q.L. Cantabria 2014) (O.Q.L. Cantabria 2015)

Si la temperatura permanece constante, la presión de vapor del líquido también permanece constante ya que solo depende de la temperatura.

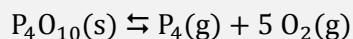
Considerando comportamiento de gas ideal:

$$p = \frac{nRT}{V}$$

para que p se mantenga constante, si V disminuye, n debe disminuir, es decir, **debe condensar parte del vapor**.

La respuesta correcta es la **b**.

3.112. Se introduce una cierta cantidad de $P_4O_{10}(s)$ en un recipiente a 400 K y se espera a que se alcance el equilibrio de la siguiente reacción:



Si la presión total es de 1,86 atm, el valor de la K_p a dicha temperatura es:

- a) $9,61 \cdot 10^{-2} \text{ atm}^6$
- b) $11,16 \text{ atm}^6$
- c) $2,78 \text{ atm}^6$
- d) $0,36 \text{ atm}^6$
- e) $41,41 \text{ atm}^6$

(O.Q.N. Vigo 2006)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de K_p es:

$$K_p = (p_{P_4}) (p_{O_2})^5$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción y la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left. \begin{array}{l} p_{O_2} = 5 p_{P_4} = 5 p \\ p_t = p_{O_2} + p_{P_4} = 6 p \end{array} \right\} \rightarrow p = \frac{p_t}{6} = \frac{1,86 \text{ atm}}{6} = 0,310 \text{ atm}$$

El valor de constante K_p es:

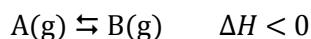
$$K_p = (0,310) \cdot (5 \cdot 0,310)^5 = 2,77$$

La respuesta correcta es la **c**.

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y esta descienda. Al tratarse de un proceso exotérmico la reacción se desplaza hacia la formación de los reactivos.

Aplicado al equilibrio:



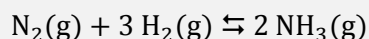
La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_c = \frac{[B]}{[A]}$$

Si aumenta [A] y, por lo tanto disminuye [B], el valor de la constante de equilibrio disminuye.

La respuesta correcta es la **b**.

3.116. Dado el equilibrio químico representado por la siguiente ecuación:



Si una vez establecido el equilibrio se añade una cierta cantidad de $N_2(g)$, se puede decir, sin error, que para alcanzar de nuevo el equilibrio:

- El sistema evolucionará disminuyendo la masa de $N_2(g)$ y permaneciendo constante el resto de los gases.
- Disminuirá la masa de $N_2(g)$ y aumentará la de $NH_3(g)$, permaneciendo constante la de $H_2(g)$.
- El $H_2(g)$ actuará de reactivo limitante por lo que se consumirá completamente.
- El sistema evolucionará, pero no se puede decir, en primera aproximación, si la masa de $NH_3(g)$ aumentará o disminuirá.

(O.Q.L. Asturias 2006)

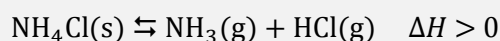
El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si se añade $N_2(g)$, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que consume esta sustancia. Esto motiva que se consuma $H_2(g)$ y se forme $NH_3(g)$.

Ninguna respuesta es correcta.

3.117. Dado el siguiente equilibrio:



señale cuál de las siguientes afirmaciones respecto al sistema es falsa:

- Aumentando la temperatura a presión constante el equilibrio se desplaza hacia la formación de los productos.
- Añadiendo más $NH_4Cl(s)$ el equilibrio se desplaza hacia la formación de los productos.
- Aumentando la presión a temperatura constante disminuye la cantidad de gases que se encuentran en el equilibrio.
- En el estado de equilibrio, el $NH_4Cl(s)$ se forma y se descompone con la misma velocidad.

(O.Q.L. Asturias 2006)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) Verdadero. Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y esta descienda. Al tratarse de un proceso endotérmico el equilibrio se desplaza hacia la formación de los productos.

b) Falso. Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{NH}_3}) (p_{\text{HCl}})$$

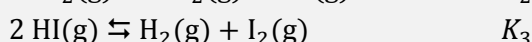
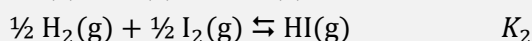
Como se observa, $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ no interviene en la expresión de la constante K_p , por lo tanto, **si se añade NH_4Cl el equilibrio no se modifica.**

c) Verdadero. Al aumentar la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio.

d) Verdadero. El estado de equilibrio de un sistema se caracteriza porque las especies que lo integran se forman y se descomponen con la misma velocidad.

La respuesta correcta es la **b**.

3.118. Dadas las siguientes ecuaciones:



Se cumple que:

a) $K_1 = K_2 = K_3$

b) $K_1 = K_2 = 1/K_3$

c) $K_2 = (K_1)^{1/2} = (1/K_3)^{1/2}$

d) $K_3 = (1/K_1)^{1/2} = (K_2)^2$

(O.Q.L. Asturias 2006)

Las expresiones de las constantes K_1 , K_2 y K_3 para los equilibrios dados son, respectivamente:

$$K_1 = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \quad K_2 = \frac{[\text{HI}]}{[\text{H}_2]^{1/2} [\text{I}_2]^{1/2}} \quad K_3 = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

La relación que existe entre las diferentes constantes es:

$$K_1 = \frac{1}{K_3} \quad K_2 = (K_1)^{1/2} \quad K_2 = \frac{1}{(K_3)^{1/2}}$$

La respuesta correcta es la **c**.

3.119. ¿Cuál de las siguientes características corresponde a un estado de equilibrio?

a) Para que se alcance el estado de equilibrio químico el sistema debe ser cerrado.

b) Un verdadero equilibrio químico solo se alcanza partiendo de los reactivos de la reacción.

c) El equilibrio se caracteriza por la constancia de algunas propiedades como la concentración, por lo que se trata de un sistema de composición constante.

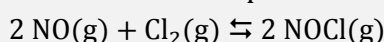
d) Incluso después de alcanzarse el equilibrio químico continúan produciéndose las reacciones directa e inversa a nivel microscópico.

(O.Q.L. Asturias 2006)

- a) Falso. Esa condición solo es necesaria para los equilibrios en fase gaseosa.
- b) Falso. El estado de equilibrio de un sistema puede alcanzarse tanto partiendo de reactivos, de productos o de ambos.
- c) Falso. El estado de equilibrio de un sistema no se caracteriza porque se mantenga constante la concentración de las sustancias, sino por el valor de la constante de equilibrio. Es decir, a determinada temperatura, se puede tener el mismo valor de la constante K_c con diferentes valores de las concentraciones de reactivos y productos.
- d) **Verdadero**. El estado de equilibrio se caracteriza por ser dinámico, es decir, que **las reacciones directa e inversa continúan una vez que se ha alcanzado el equilibrio**.

La respuesta correcta es la **d**.

3.120. Dado el sistema representado por:



únicamente se puede afirmar que:

- a) Es un sistema en el que se cumple que $[\text{NO}]_{\text{eq}} = [\text{NOCl}]_{\text{eq}}$.
- b) En este proceso siempre se debe hacer reaccionar inicialmente el doble de cantidad de $\text{NO}(\text{g})$ que de $\text{Cl}_2(\text{g})$.
- c) Se cumple siempre, de acuerdo con la estequiometría de la reacción, que la relación molar de las sustancias presentes en el equilibrio es $\text{NO}:\text{Cl}_2:\text{NOCl}$ es 2:1:2.
- d) Una vez alcanzado el equilibrio, existe una relación entre las concentraciones que siempre es constante e independiente de las cantidades iniciales puestas a reaccionar.

(O.Q.L. Asturias 2006) (O.Q.L. La Rioja 2009) (O.Q.L. La Rioja 2011)

- a) Falso. Cuando el sistema se encuentra en equilibrio no tiene porqué cumplirse que $[\text{NO}]_{\text{eq}} = [\text{NOCl}]_{\text{eq}}$.
- b) Falso. El equilibrio se alcanza independientemente de cuáles sean las cantidades iniciales de NO y Cl_2 .
- c) Falso. La relación de especies en el equilibrio no tiene nada que ver con la relación molar dada por la estequiometría de la reacción.
- d) **Verdadero**. **Cuando se alcanza el equilibrio, se mantienen constantes las concentraciones de todas las especies** implicadas en el equilibrio y estas **son independientes de** cuáles hayan sido **las cantidades iniciales** que se hayan hecho reaccionar.

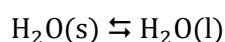
La respuesta correcta es la **d**.

3.121. Un recipiente contiene en equilibrio hielo y agua líquida a 0°C y 1 atm. Si se aumenta la presión manteniendo constante la temperatura:

- a) Se formará más hielo.
- b) Se formará más líquido.
- c) Se sublimará parte del hielo.
- d) Parte del agua líquida pasará a vapor.

(O.Q.L. Murcia 2006) (O.Q.L. Madrid 2009)

Se trata del equilibrio:



El principio de Le Châtelier (1884) dice:

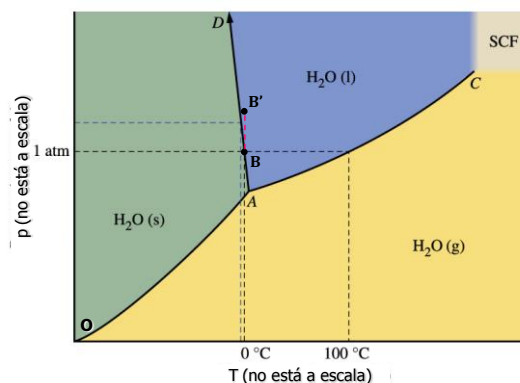
“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si se aumenta la presión, disminuye el volumen, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que descienda el volumen. Como el $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ es más denso que el hielo, el volumen que ocupa el líquido es menor, por lo tanto, el sistema se desplaza hacia la formación de más líquido.

También puede verse a partir del diagrama de fases del agua. En el punto B coexisten $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, al aumentar la presión a temperatura constante, se pasa al punto B' donde solo hay $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

La respuesta correcta es la b.

(Cuestión similar a la propuesta en Castilla y León 2001 y otras).



3.122. Para una reacción química dada, indique qué afirmación es falsa:

- El valor de la constante de equilibrio a una temperatura dada es siempre el mismo.
- Un aumento de presión desplaza siempre el equilibrio hacia la obtención de mayor cantidad de productos.
- Si la reacción es exotérmica y transcurre con aumento de entropía será siempre espontánea.
- Cuando un proceso tiene lugar a volumen constante el calor de reacción es igual a la variación de energía interna del sistema.

(O.Q.L. Castilla y León 2006)

a) Verdadero. De acuerdo con la ley del equilibrio químico existe un valor de la constante de equilibrio para cada temperatura.

b) Falso. Si aumenta la presión, es preciso conocer la estequiometría de la reacción y el estado de agregación de las especies que intervienen en la misma para poder predecir el sentido en el que se desplaza el equilibrio.

c) Verdadero. La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \begin{cases} \Delta G > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso que transcurre con:

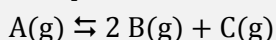
- $\Delta H < 0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S > 0$, aumenta el desorden

Se cumple que $|\Delta H| > |T\Delta S|$, entonces $\Delta G^\circ < 0$ y la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

d) Verdadero. La variación de energía interna, ΔU , es el calor desprendido medido a volumen constante.

La respuesta correcta es la b.

3.123. En un recipiente de 2,0 L se introducen 0,60 mol de una sustancia gaseosa A. Una vez alcanzado el equilibrio quedan 0,20 mol de A. La constante de equilibrio K_c para la reacción:



- 0,16
- 0,32
- 1,28
- 0,64

(O.Q.L. Castilla y León 2006) (O.Q.L. Castilla y León 2007)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	A	B	C
n_{inicial}	0,60	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	$2x$	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,60 - x$	$2x$	x

En el equilibrio:

$$0,60 - x = 0,20 \quad \text{se obtiene} \quad x = 0,40 \text{ mol}$$

La expresión de la constante K_c es:

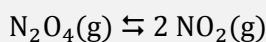
$$K_c = \frac{[\text{B}]^2[\text{C}]}{[\text{A}]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{\left(\frac{2 \cdot 0,40}{2}\right)^2 \cdot \frac{0,40}{2}}{\frac{0,20}{2}} = 0,32$$

La respuesta correcta es la **b**.

3.124. Las energías de Gibbs estándar de formación del $\text{NO}_2(\text{g})$ y de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ son, $12,39 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $23,59 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. Calcule el valor de K_p a 25°C para el equilibrio:



- a) 7,459
- b) 0,134
- c) $1,2 \cdot 10^{-3}$
- d) 2,25
- e) $2,3 \cdot 10^2$

(O.Q.N. Córdoba 2007)

La variación de energía de Gibbs asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta G^\circ = \sum \nu_p \Delta_f G^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f G^\circ(\text{reactivos})$$

Aplicado a la reacción propuesta:

$$\Delta G^\circ = \left(2 \text{ mol NO}_2 \cdot \frac{12,39 \text{ kcal}}{\text{mol NO}_2}\right) - \left(1 \text{ mol N}_2\text{O}_4 \cdot \frac{23,59 \text{ kcal}}{\text{mol N}_2\text{O}_4}\right) = 1,190 \text{ kcal} \cdot \frac{4,18 \text{ kJ}}{1 \text{ kcal}} = 4,97 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La expresión que relaciona la constante de equilibrio K_p con ΔG° es:

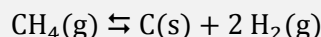
$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

El valor de la constante de equilibrio es:

$$K_p = \exp\left(-\frac{4,97 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 298 \text{ K}}\right) = 0,134$$

La respuesta correcta es la **b**.

3.125. En un matraz se realiza el vacío y se llena con metano a 0 °C y 1,00 atm, al calentar a 1 000 °C la presión se eleva rápidamente a 4,66 atm pero se incrementa después hasta llegar a 6,34 atm debido a la disociación:



¿Cuál es el valor de K_p para el equilibrio anterior?

- a) 1,68
- b) 2,36
- c) 3,79
- d) 0,036
- e) $2,2 \cdot 10^{-3}$

(O.Q.N. Córdoba 2007)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{H}_2})^2}{p_{\text{CH}_4}}$$

La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

	CH ₄	H ₂
p_{inicial}	4,66	—
$p_{\text{transformado}}$	p	—
p_{formado}	—	$2p$
$p_{\text{equilibrio}}$	$4,66 - p$	$2p$

El valor de p es:

$$p = (6,34 - 4,66) \text{ atm} = 1,68 \text{ atm}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{CH}_4} = 4,66 - p = (4,66 - 1,68) \text{ atm} = 2,98 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2} = 2p = 2 \cdot (1,68 \text{ atm}) = 3,36 \text{ atm}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{3,36^2}{2,98} = 3,79$$

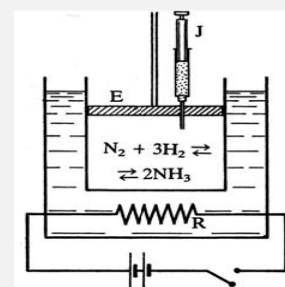
La respuesta correcta es la **c**.

3.126. Imagine un sistema gaseoso en equilibrio como el de la figura.

Si se inyecta agua con la jeringuilla J manteniendo el émbolo fijo y la temperatura constante.

Sabiendo que el amoníaco es muy soluble en agua:

- a) Aumentará la concentración de hidrógeno.
- b) El equilibrio no se afecta.
- c) El equilibrio se desplaza hacia la formación de amoníaco.
- d) El equilibrio se desplaza hacia la descomposición de amoníaco.
- e) Aumentará la concentración de nitrógeno.



(O.Q.N. Córdoba 2007)

(O.Q.L. Galicia 2012)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si se inyecta H₂O en el sistema, el amoníaco se disuelve en esta lo que hace que su presión parcial disminuya y se altere el equilibrio. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se forme NH₃.

a-e) Falso. Se consumen H₂ y N₂ por lo que sus concentraciones se hacen menores.

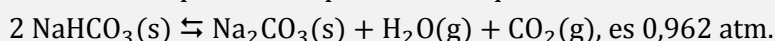
b) Falso. El equilibrio se altera al disolverse el amoníaco en agua.

c) **Verdadero. El equilibrio se desplaza hacia la formación de amoníaco** según se ha justificado al principio.

d) Falso. Según se ha justificado anteriormente.

La respuesta correcta es la **c**.

3.127. En un matraz de 2,00 L se pone hidrogenocarbonato de sodio sólido, se hace el vacío y se calienta a 100 °C. A esta temperatura la presión del equilibrio:



La masa de NaHCO₃(s) que se ha descompuesto será:

- a) 0,231 g
- b) 0,031 g
- c) 2,67 g
- d) 4,36 g
- e) 5,28 g

(O.Q.N. Córdoba 2007)

De acuerdo con la estequiometría de la reacción y la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left. \begin{array}{l} p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = p \\ p_t = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} = 2p \end{array} \right\} \rightarrow p = \frac{p_t}{2} = \frac{0,962 \text{ atm}}{2} = 0,481 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal la cantidad de CO₂ obtenido es:

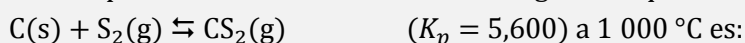
$$n = \frac{0,481 \text{ atm} \cdot 2,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (100 + 273,15) \text{ K}} = 0,0315 \text{ mol CO}_2$$

Relacionando CO₂ y NaHCO₃ se obtiene la masa de sólido que se descompone:

$$0,0315 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{2 \text{ mol NaHCO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{84,0 \text{ g NaHCO}_3}{1 \text{ mol NaHCO}_3} = 5,28 \text{ g NaHCO}_3$$

La respuesta correcta es la **e**.

3.128. La composición volumétrica de la mezcla gaseosa que se obtiene en el siguiente proceso:



- a) 15,15 % de S₂ y 84,85 % de CS₂
- b) 21,01 % de S₂ y 78,99 % de CS₂
- c) 84,85 % de S₂ y 15,15 % de CS₂
- d) 10,20 % de S₂ y 89,80 % de CS₂
- e) 30,15 % de S₂ y 69,85 % de CS₂

(O.Q.N. Córdoba 2007)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{p_{\text{CS}_2}}{p_{\text{S}_2}}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_{\text{CS}_2} = p y_{\text{CS}_2} \quad p_{\text{S}_2} = p y_{\text{S}_2}$$

Por tratarse de una mezcla binaria:

$$y_{\text{CS}_2} + y_{\text{S}_2} = 1 \quad \rightarrow \quad y_{\text{S}_2} = 1 - y_{\text{CS}_2}$$

Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$K_p = \frac{p y_{\text{CS}_2}}{p (1 - y_{\text{CS}_2})} = \frac{y_{\text{CS}_2}}{1 - y_{\text{CS}_2}}$$

Los valores que se obtienen para las fracciones molares son:

$$5,600 = \frac{y_{\text{CS}_2}}{1 - y_{\text{CS}_2}} \quad \rightarrow \quad y_{\text{CS}_2} = 0,8485 \quad \rightarrow \quad 84,85 \% \text{CS}_2$$

$$y_{\text{S}_2} = 1 - 0,8485 = 0,1515 \quad \rightarrow \quad 15,15 \% \text{S}_2$$

La respuesta correcta es la **a**.

3.129. ¿En cuál de las siguientes reacciones un aumento de volumen conduce a un aumento de la formación de los productos?

- a) $\text{NH}_4\text{HS(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S(g)}$
- b) $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$
- c) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI(g)}$
- d) $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$

(O.Q.L. Madrid 2007)

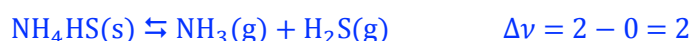
El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si **aumenta el volumen del recipiente** a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) disminuye la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema **se desplaza** en el sentido en el que esta suba, es decir, **hacia donde aumente el número de moléculas gaseosas** presentes en el equilibrio. Esto ocurre en las reacciones en las que $\Delta\nu > 0$, siendo:

$$\Delta\nu = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos}$$

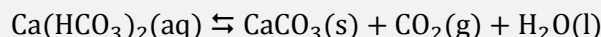
La reacción que cumple dicha condición es:



La respuesta correcta es la **a**.

(Cuestión similar a la propuesta en Madrid 2005).

3.130. Las formaciones de estalactitas y estalagmitas son depósitos de CaCO_3 que se originan a partir de hidrogenocarbonato de calcio, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, disuelto en agua que se filtra a través de las grietas del terreno. El equilibrio que se establece entre estas dos sustancias es:



De acuerdo con este equilibrio, las mejores condiciones para la formación de estalactitas y estalagmitas se presentan cuando:

- Se evapora H_2O , pero no se desprende CO_2 .
- Cristaliza el $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.
- Se desprende CO_2 , pero no se evapora H_2O .
- Se desprende CO_2 y se evapora H_2O simultáneamente.

(O.Q.L. Murcia 2007)

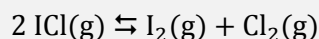
El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Para que se favorezca el depósito de CaCO_3 es preciso que el equilibrio se encuentre desplazado hacia la derecha, es decir, que se desprenda CO_2 y se evapore H_2O .

La respuesta correcta es la c.

3.131. Si el equilibrio:



tiene de constante $4,8 \cdot 10^{-6}$ a 25°C , eso indica que en la situación de equilibrio:

- Hay mucho menos I_2 y Cl_2 que ICl .
- Habrà el doble de ICl que de I_2 .
- Las presiones de ICl , I_2 y Cl_2 serán las mismas.
- Habrà mucho más I_2 y Cl_2 que ICl .

(O.Q.L. Murcia 2007)

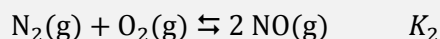
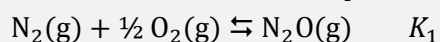
La expresión de la constante de equilibrio de la reacción es:

$$K_c = \frac{[\text{I}_2][\text{Cl}_2]}{[\text{ICl}]^2}$$

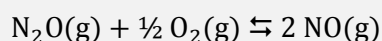
El que el valor de K_c sea $4,8 \cdot 10^{-6}$ quiere decir que en el equilibrio se cumple que, $[\text{I}_2][\text{Cl}_2] \ll [\text{ICl}]^2$.

La respuesta correcta es la a.

3.132. Dadas las constantes de equilibrio de las siguientes reacciones:



¿Cuál será la constante de equilibrio para el proceso?



- $K = K_1 + K_2$
- $K = K_2 - K_1$
- $K = K_2/K_1$
- $K = K_1 \cdot K_2$

(O.Q.L. Murcia 2007)

Las expresiones de las constantes K_1 y K_2 para los equilibrios dados son, respectivamente:

$$K_1 = \frac{[\text{N}_2\text{O}]}{[\text{N}_2] [\text{O}_2]^{1/2}} \quad K_2 = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2] [\text{O}_2]}$$

La expresión de la constante K para el equilibrio propuesto es:

$$K = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2\text{O}] [\text{O}_2]^{1/2}}$$

Despejando $[\text{N}_2]$ de las expresiones de K_1 y K_2 e igualando ambas:

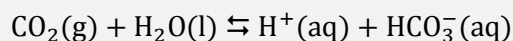
$$\left. \begin{aligned} [\text{N}_2] &= \frac{1}{K_1} \cdot \frac{[\text{N}_2\text{O}]}{[\text{O}_2]^{1/2}} \\ [\text{N}_2] &= \frac{1}{K_2} \cdot \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{O}_2]} \end{aligned} \right\} \rightarrow \frac{1}{K_1} \cdot \frac{[\text{N}_2\text{O}]}{[\text{O}_2]^{1/2}} = \frac{1}{K_2} \cdot \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{O}_2]}$$

Simplificando y ordenando se obtiene que el valor de la constante es:

$$K = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2\text{O}] [\text{O}_2]^{1/2}} = \frac{K_2}{K_1}$$

La respuesta correcta es la **c**.

3.133. El pH de la sangre es crítico. Si el pH cae por debajo de 7,4 resulta lo que se denomina acidosis. El pH de la sangre se mantiene como consecuencia del siguiente equilibrio:



por tanto se puede reducir la acidosis:

- Introduciendo agua en la sangre desde las células para desplazar el equilibrio a la derecha.
- Adicionando una enzima que catalice esta reacción.
- Introduciendo cloruro de sodio en la sangre para cambiar el pH.
- Forzando una respiración intensa para reducir los niveles de CO_2 en sangre.

(O.Q.L. Murcia 2007)

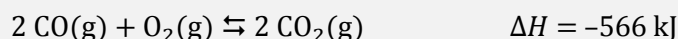
El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Para reducir el contenido de H^+ en la sangre y así aumentar el pH, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, es preciso desplazar el equilibrio hacia la izquierda. **Forzando la respiración se elimina CO_2 de la sangre** y el sistema se desplaza en ese sentido para reponer el CO_2 eliminado.

La respuesta correcta es la **d**.

3.134. Considere la reacción en equilibrio a 1.000 °C:



¿Cuál de las siguientes modificaciones conducirá a un aumento de la concentración de CO_2 ?

- Un descenso del volumen total.
- Un incremento de la temperatura.
- La adición de un catalizador.
- Una disminución de la presión parcial del $\text{CO}(\text{g})$.

(O.Q.L. Murcia 2007)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

- a) **Verdadero.** Un descenso del volumen del recipiente a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662), provoca un aumento de la presión del sistema. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. En este caso, **el sistema se desplaza hacia la formación de CO₂.**
- b) Falso. Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el calor aportado y esta descienda. Al tratarse de un proceso exotérmico la reacción se desplaza hacia la formación de CO y O₂.
- c) Falso. Un catalizador disminuye la energía de activación tanto de la reacción directa como inversa, por lo tanto, no se modifica el equilibrio.
- d) Falso. Si disminuye la presión parcial del CO, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que aumente dicha presión, es decir, hacia la formación de CO.

La respuesta correcta es la **a**.

3.135. Si el valor de K_c para la reacción $A \rightleftharpoons B$ es 2, y se mezclan 2 mol de A con 2 mol de B, para alcanzar el equilibrio:

- a) Aumentará el número de moles de A.
 b) Aumentará el número de moles de B.
 c) Aumentará tanto el número de moles de A como de B.
 d) No pasará nada, porque ya se está en la situación de equilibrio.

(O.Q.L. Murcia 2007)

La expresión de la constante de equilibrio de la reacción es:

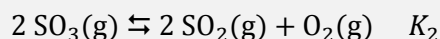
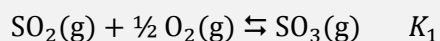
$$K_c = \frac{[B]}{[A]} = 2$$

Si se parte de los mismos moles de A y B, el cociente de reacción, $Q_c = 1$.

Como $K_c > Q_c$, para que se alcance el equilibrio el sistema debe desplazarse hacia la formación de B, por lo tanto, **debe aumentar el número de moles de B y disminuir el número de moles de A.**

La respuesta correcta es la **b**.

3.136. Considere los dos equilibrios gaseosos a 25 °C:



¿Cuál de las siguientes relaciones es verdadera?

- a) $K_2 = K_1$
 b) $K_2 = (1/K_1)^2$
 c) $(K_2)^2 = K_1$
 d) $K_2 = 1/K_1$

(O.Q.L. Castilla y León 2007) (O.Q.L. Asturias 2011)

Las expresiones de las constantes K_1 y K_2 para los equilibrios propuestos son, respectivamente:

$$K_1 = \frac{(p_{\text{SO}_3})}{(p_{\text{SO}_2}) (p_{\text{O}_2})^{1/2}} \quad K_2 = \frac{(p_{\text{SO}_2})^2 (p_{\text{O}_2})}{(p_{\text{SO}_3})^2}$$

La relación existente entre ambas constantes es:

$$K_2 = \left(\frac{1}{K_1}\right)^2$$

La respuesta correcta es la **b**.

3.137. Indique cuál de los siguientes cambios no afecta a la descomposición térmica del CaCO_3 .

- La elevación de la temperatura.
- La disminución de la presión.
- La variación de la concentración de CO_2 .
- Un aumento de la cantidad inicial de sustancia.

(O.Q.L. Castilla y León 2007)

La ecuación química correspondiente a la descomposición térmica del CaCO_3 es:



Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_c = [\text{CO}_2]$$

a) Falso. De acuerdo con la ley del equilibrio químico, todos los equilibrios se alteran al modificar la temperatura, ya que la constante de equilibrio depende de la temperatura.

b) Falso. Al disminuir la presión del recipiente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”

el sistema se desplaza en el sentido en el que suba la presión, es decir, hacia donde aumente el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso hacia la formación de CaCO_3 .

c) Falso. Si se cambia la $[\text{CO}_2]$, cambia la constante de equilibrio y el sistema se desplaza en el sentido en el que se anule el cambio.

d) **Verdadero**. Si se aumenta la cantidad inicial de CaCO_3 , como esta sustancia no aparece en la expresión de la constante de equilibrio **el sistema no sufre ningún cambio**.

La respuesta correcta es la **d**.

3.138. En la reacción en fase gaseosa



¿Cuál de las siguientes acciones desplazará el equilibrio hacia la formación del producto de reacción?

- El aumento de la presión a temperatura constante.
- La adición de un catalizador.
- El aumento de la temperatura del sistema.
- La adición de NH_3 a temperatura y presión constante.

(O.Q.L. Castilla y León 2007)

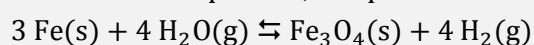
El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

- a) **Verdadero.** Si aumenta la presión a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia la disminución del número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso, **hacia la formación del producto.**
- b) Falso. Un catalizador disminuye la energía de activación tanto de la reacción directa como inversa, por lo tanto, no se modifica el equilibrio.
- c) Falso. Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y esta descienda. Al tratarse de un proceso exotérmico el equilibrio se desplaza hacia la formación de los reactivos.
- d) Falso. Si se añade NH_3 , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que consume esta sustancia, es decir, hacia la formación de los reactivos.

La respuesta correcta es la **a**.

3.139. Al aumentar la presión, el equilibrio:



se desplaza:

- a) Hacia la derecha.
 b) Hacia la izquierda.
 c) No influye la presión.
 d) Depende de la cantidad inicial de Fe(s) .

(O.Q.L. La Rioja 2007)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{H}_2})^4}{(p_{\text{H}_2\text{O}})^4}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p y_i$$

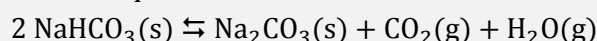
La expresión de la constante de equilibrio queda como:

$$K_p = \frac{(p y_{\text{H}_2})^4}{(p y_{\text{H}_2\text{O}})^4} = \frac{(y_{\text{H}_2})^4}{(y_{\text{H}_2\text{O}})^4}$$

Este tipo de equilibrios en los que existe el mismo número de moles de gas en productos que en reactivos **no está afectado ni por variaciones de presión** ni de volumen.

La respuesta correcta es la **c**.

3.140. Para el equilibrio:



a determinada temperatura, se cumple que:

- a) $K_c = K_p$
 b) $K_p = K_c(RT)^2$
 c) $K_p = 4 K_c(RT)^2$
 d) $K_c = K_p(RT)^2$

(O. Q.L. La Rioja 2007) (O.Q.L. La Rioja 2008) (O.Q.L. Castilla y León 2012)

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = (1 + 1) - 0 = 2$

La relación entre ambas constantes es:

$$K_p = K_c (RT)^2.$$

La respuesta correcta es la **b**.

3.141. En el sistema en equilibrio:



Si se dobla la concentración de A, la concentración de B en el equilibrio es siempre:

- $\frac{1}{4}$ de su valor original.
- $\frac{1}{3}$ de su valor original.
- $\frac{1}{2}$ de su valor original.
- Un valor distinto de los anteriores.

(O.Q.L. Asturias 2007)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_c = [\text{A}] [\text{B}]$$

Si el nuevo valor de [A] es:

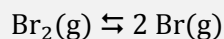
$$[\text{A}] = 2 [\text{A}_0]$$

para que se mantenga constante el valor de K_c es preciso que:

$$[\text{B}] = \frac{[\text{B}_0]}{2}$$

La respuesta correcta es la **c**.

3.142. ¿Qué se verifica para la reacción:



con $K_c = 4,00 \cdot 10^{-18}$ a 250 °C y $K_c = 3,00 \cdot 10^{-3}$ a 1.500 °C, si se empieza con 1,00 mol de Br_2 en un recipiente de 1,00 L?

- Si se alcanza el equilibrio a 250 °C habrá cantidades iguales de Br_2 y Br.
- Si se alcanza el equilibrio a 250 °C habrá fundamentalmente átomos de Br.
- Si se alcanza el equilibrio a 1.500 °C habrá casi exclusivamente Br_2 .
- Si se alcanza el equilibrio a 1.500 °C habrá cantidades apreciables de Br_2 y Br.

(O.Q.L. Asturias 2007)

a-b) Falso. Como la constante de equilibrio a 250 °C es muy pequeña quiere decir que en el equilibrio existirá gran cantidad de Br_2 y muy poco de Br.

c) **Verdadero**. Resolviendo el equilibrio planteado a 1.500 °C cuando se introduce 1,00 mol de Br_2 en un recipiente de 1,00 L:

	Br_2	Br
n_{inicial}	1,00	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—
n_{formado}	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$1,00 - x$	$2x$

La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_c = \frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]}$$

Sustituyendo en la expresión de K_c y teniendo en cuenta que $V = 1,00 \text{ L}$:

$$3,00 \cdot 10^{-3} = \frac{(2x)^2}{1,00 - x}$$

Las concentraciones que se obtienen son:

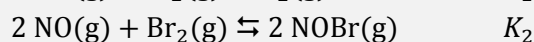
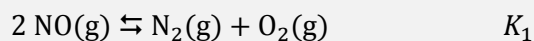
$$x = 0,0270 \text{ mol Br} \quad \rightarrow \quad (1,00 - x) = 0,973 \text{ mol Br}_2$$

Lo cual quiere decir que **en el equilibrio a 1.500 °C casi todo es Br₂**.

d) Falso. Como se ha visto en el apartado anterior, la cantidad de Br es mucho menor que la de Br₂.

La respuesta correcta es la **c**.

3.143. Sabiendo que las constantes de equilibrio de las siguientes reacciones son K_1 y K_2 :

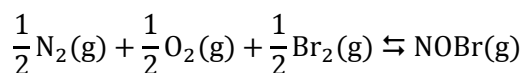


La constante de equilibrio para la formación de un mol de NOBr(g) a partir de sus elementos en estado gaseoso se puede expresar por:

- a) $K_2 - K_1$
- b) K_2 / K_1
- c) $K_2 + K_1$
- d) K_1 / K_2

(O.Q.L. Madrid 2008)

La reacción correspondiente a la formación del NOBr(g) a partir de sus elementos es:



La expresión de la constante K_p de esta reacción es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{NOBr}})}{(p_{\text{N}_2})^{1/2} (p_{\text{O}_2})^{1/2} (p_{\text{Br}_2})^{1/2}}$$

Las expresiones de las constantes de equilibrio de las reacciones dadas son, respectivamente:

$$K_1 = \frac{(p_{\text{N}_2}) (p_{\text{O}_2})}{(p_{\text{NO}})^2} \quad K_2 = \frac{(p_{\text{NOBr}})^2}{(p_{\text{NO}})^2 (p_{\text{Br}_2})}$$

Como se observa, el valor de p_{NO} no aparece en la expresión de la K_p a calcular, por lo que despejando dicho valor en las expresiones anteriores e igualando se obtiene:

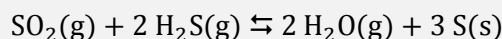
$$\left. \begin{array}{l} (p_{\text{NO}})^2 = \frac{(p_{\text{N}_2}) (p_{\text{O}_2})}{K_1} \\ (p_{\text{NO}})^2 = \frac{1}{K_2} \cdot \frac{(p_{\text{NOBr}})^2}{p_{\text{Br}_2}} \end{array} \right\} \rightarrow \frac{K_2}{K_1} = \frac{(p_{\text{NOBr}})^2}{(p_{\text{N}_2}) (p_{\text{O}_2}) (p_{\text{Br}_2})}$$

Sacando raíz cuadrada se obtiene el valor de la constante K_p :

$$K_p = \frac{(p_{\text{NOBr}})}{(p_{\text{N}_2})^{1/2} (p_{\text{O}_2})^{1/2} (p_{\text{Br}_2})^{1/2}} = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}}$$

No existe ninguna respuesta correcta.

3.144. Para siguiente reacción:



la relación entre las constantes K_c y K_p es:

- a) $K_p = K_c RT$
- b) $K_c = K_p (RT)^{-2}$
- c) $K_p = K_c (RT)^2$
- d) $K_p = K_c (RT)^{-1}$

(O.Q.L. Madrid 2008)

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 2 - (2 + 1) = -1$

La relación que existe entre ambas constantes es:

$$K_p = K_c (RT)^{-1}$$

La respuesta correcta es la **d**.

3.145. Sabiendo que la energía de Gibbs estándar de formación, $\Delta_f G^\circ$, del $\text{HI}(\text{g})$ es $1,70 \text{ kJ mol}^{-1}$, la constante de equilibrio para la disociación del $\text{HI}(\text{g})$ en sus elementos a 298 K será:

- a) 0,205
- b) 0,502
- c) 0,686
- d) 1,99

(O.Q.L. Madrid 2008)

La expresión que relaciona la constante de equilibrio K_p con ΔG° es:

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

El valor de la constante de equilibrio es:

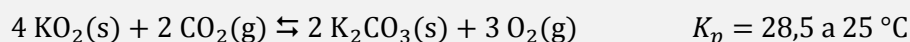
$$K_p = \exp\left(-\frac{1,70 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 298 \text{ K}}\right) = 0,503$$

Obtenido el valor de K de la reacción de formación del $\text{HI}(\text{g})$, el valor de la constante para la reacción de disociación del $\text{HI}(\text{g})$ será el inverso:

$$K' = \frac{1}{K_p} = \frac{1}{0,503} = 1,99$$

La respuesta correcta es la **d**.

3.146. La siguiente reacción se utiliza en algunos dispositivos para la obtención de O_2 :



Se añade una cierta cantidad de $CO_2(g)$ y $KO_2(s)$ a un matraz en el que se ha hecho previamente el vacío y se deja que se establezca el equilibrio. Si la presión parcial del CO_2 en el equilibrio es 0,050 atm, la presión parcial del O_2 es:

- a) 0,74 atm
- b) 0,41 atm
- c) 0,37 atm
- d) 1,2 atm

(O.Q.L. Madrid 2008) (O.Q.L. Asturias 2011)

Se trata de un equilibrio hereogéneo y la expresión de la constante K_p es:

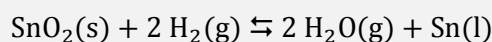
$$K_p = \frac{(p_{O_2})^3}{(p_{CO_2})^2}$$

El valor de p_{O_2} es:

$$28,5 = \frac{(p_{O_2})^3}{0,050^2} \quad \rightarrow \quad p_{O_2} = 0,41 \text{ atm}$$

La respuesta correcta es la **b**.

3.147. Para la reacción:



con K_p a 900 K es 1,5 y a 1.100 K es 10. Para conseguir una reducción más eficiente del $SnO_2(s)$ deberán emplearse:

- a) Temperaturas elevadas.
- b) Altas presiones.
- c) Temperaturas bajas.
- d) Bajas presiones.

(O.Q.L. Asturias 2008) (O.Q.L. Cádiz 2009) (O.Q.L. Asturias 2017)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_p = \frac{(p_{H_2O})^2}{(p_{H_2})^2}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p y_i$$

La expresión de la constante de equilibrio queda como:

$$K_p = \frac{(p y_{H_2O})^2}{(p y_{H_2})^2} = \frac{(y_{H_2O})^2}{(y_{H_2})^2}$$

Como se observa, la constante K_p no depende del valor de la presión.

b-d) **Falso**. El valor de la presión no afecta a la reducción más eficiente del SnO_2 .

▪ Para determinar si la reacción es exotérmica o endotérmica a partir del valor de la constante de equilibrio, se aplica la ecuación de van't Hoff (1884) que relaciona las constantes de equilibrio con la temperatura:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \rightarrow \quad \Delta H^\circ = R \frac{\ln (K_{p_2}/K_{p_1})}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

En este caso, la constante de equilibrio aumenta al aumentar la temperatura. Por lo tanto se cumple que:

$$\left. \begin{array}{l} T_2 > T_1 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0 \\ K_{p_2} > K_{p_1} \quad \rightarrow \quad \ln \left(\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} \right) > 0 \end{array} \right\} \quad \rightarrow \quad \Delta H^\circ > 0 \text{ (proceso endotérmico)}$$

Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier (1884):

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”

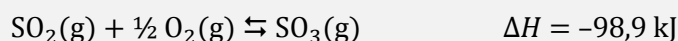
el sistema evolucionará de forma que se produzca un descenso de esta, es decir en el sentido en el que se consume calor. Al tratarse de una reacción endotérmica (se absorbe calor), **el sistema se desplaza hacia la formación de Sn(l)**.

a) **Verdadero.** Las temperaturas elevadas consiguen una reducción más eficiente del SnO₂.

c) **Falso.** Las temperaturas bajas no consiguen una reducción más eficiente del SnO₂.

La respuesta correcta es la a.

3.148. El dióxido de azufre, reacciona con el oxígeno y forma trióxido de azufre, según la reacción:



¿Cuáles de las siguientes afirmaciones son ciertas?

1. Al disminuir la presión se elevará la concentración de SO₃.
2. El rendimiento de este proceso disminuye al elevar la temperatura.
3. Para aumentar la concentración de SO₃ se tiene que efectuar la reacción en presencia de un catalizador.
4. Si se deja expandir la mezcla en equilibrio, disminuirá la concentración de SO₃ en el medio.

- a) 1 y 4
- b) 2 y 3
- c) 2 y 4
- d) 1 y 2

(O.Q.L. Asturias 2008)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

1. Falso. Al disminuir la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta suba, es decir, hacia donde aumente el número de moléculas gaseosas en el equilibrio, en este caso hacia los reactivos, por lo tanto, no aumenta la concentración de SO₃.

2. **Verdadero.** Al elevar la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y esta descienda. Como se trata de un proceso exotérmico el sistema se desplaza hacia la formación de los reactivos, con lo que **disminuye el rendimiento del proceso**.

3. Falso. La adición de un catalizador aumenta la velocidad de la reacción directa e inversa por lo que no aumenta la concentración de SO_3 .

4. **Verdadero.** Si el sistema se expande a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte disminuye la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta suba, es decir, hacia donde aumente el número de moléculas gaseosas en el equilibrio, en este caso hacia los reactivos, por lo tanto, **disminuye la concentración de SO_3 .**

La respuesta correcta es la **c**.

3.149. Alcanzado un equilibrio químico, se añaden reactivos, sin variar la temperatura. ¿Qué le sucederá a K_c ?

- a) Aumentará.
- b) Disminuirá.
- c) No variará.
- d) Dependerá de la cantidad de reactivos añadidos.

(O.Q.L. Asturias 2008)

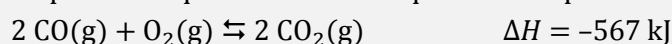
El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si se añaden reactivos sin variar la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza hacia la formación de productos para consumir los reactivos añadidos pero el valor de K_c no variará.

La respuesta correcta es la **c**.

3.150. Suponiendo que se alcanza el equilibrio del proceso:



¿Cómo se podría obtener un mayor rendimiento de CO_2 ?

- a) Bajando la temperatura y la presión.
- b) Elevando la temperatura y la presión.
- c) Elevando la temperatura y bajando la presión.
- d) Bajando la temperatura y elevando la presión.
- e) Es independiente de la temperatura y la presión.

(O.Q.L. Castilla y León 2008) (O.Q.L. La Rioja 2013)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

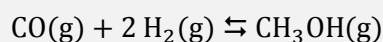
▪ Si **baja la temperatura**, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema evolucionará de forma que se produzca un aumento de esta, es decir en el sentido en el que se produzca calor. Al tratarse de una reacción exotérmica (se desprende calor), el sistema **se desplaza hacia la formación de $\text{CO}_2(\text{g})$.**

▪ Si **aumenta la presión**, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema **se desplaza** en el sentido en el que se produzca un aumento de esta, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas en el equilibrio, en este caso **hacia la formación de $\text{CO}_2(\text{g})$.**

La respuesta correcta es la **d**.

(En La Rioja 2013 propone desplazar hacia la derecha).

3.151. Considerando la reacción de equilibrio:



Si se comprime el sistema hasta un volumen menor, el equilibrio se desplazará:

- Hacia la derecha.
- Hacia la izquierda.
- No influye.
- Depende de la presión total.

(O.Q.L. La Rioja 2008)

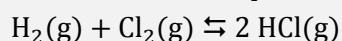
El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas en el equilibrio, en este caso hacia la derecha.

La respuesta correcta es la a.

3.152. Considerando el equilibrio:



¿Cuál de las siguientes afirmaciones es válida?

- Cuando se establece el equilibrio, no se produce ninguna reacción más.
- A cualquier temperatura, cuando se establece el equilibrio, el número de moles de los reactivos es igual que el número de moles de los productos.
- Cuando se establece el equilibrio, la concentración de cada sustancia en el sistema es constante con el tiempo.
- Cuando se establece el equilibrio, la velocidad de reacción es cero.

(O.Q.L. La Rioja 2008)

a-d) Falso. El equilibrio es cinético, lo cual quiere decir que la reacción transcurre en ambos sentidos con la misma velocidad.

b) Falso. Cuando se alcanza el equilibrio, el número de moles de las diferentes especies no tiene por qué ser el mismo.

c) **Verdadero**. Cuando se alcanza el equilibrio, las concentraciones de las diferentes especies se mantienen constante con el tiempo y su relación proporciona la constante de equilibrio K_c :

$$K_c = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]}$$

La respuesta correcta es la c.

3.153. ¿En cuál de las siguientes reacciones un aumento de volumen de reacción favorece la formación de productos?

- $2 \text{NO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2\text{(g)}$
- $\text{CS}_2\text{(g)} + 4 \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_4\text{(g)} + 2 \text{H}_2\text{S(g)}$
- $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$
- $4 \text{NH}_3\text{(g)} + 5 \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 4 \text{NO(g)} + 6 \text{H}_2\text{O(g)}$
- $\text{SO}_2\text{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{SO}_3\text{(g)}$

(O.Q.N. Ávila 2009)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si aumenta el volumen del recipiente a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) disminuye la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que suba la presión, es decir, hacia donde aumente el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. Esto ocurre en las reacciones en las que $\Delta\nu > 0$, siendo:

$$\Delta\nu = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos}$$

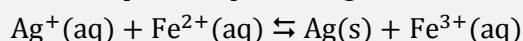
La única reacción que cumple dicha condición es:



La respuesta correcta es la **d**.

(Cuestión similar a la propuesta en Madrid 2007).

3.154. Se prepara una disolución con $[\text{Ag}^+] = [\text{Fe}^{2+}] = 0,050 \text{ M}$ y $[\text{Fe}^{3+}] = 0,150 \text{ M}$. Sabiendo que la constante de equilibrio para la siguiente reacción es $K_c = 2,98$



Se puede afirmar que:

- Se producirá una reacción de izquierda a derecha.
- Se producirá una reacción de derecha a izquierda.
- La reacción se encuentra en equilibrio.
- No se puede predecir el sentido de la reacción.
- Estos reactivos no pueden reaccionar.

(O.Q.N. Ávila 2009) (O.Q.L. Cantabria 2011) (O.Q.L. Cantabria 2014) (O.Q.L. Cantabria 2016)

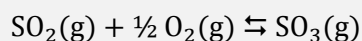
El valor del cociente de reacción, Q_c , se calcula con las concentraciones iniciales de las especies implicadas en el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ag}^+][\text{Fe}^{2+}]} = \frac{0,150}{0,050^2} = 60$$

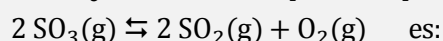
Como se observa, $Q_c > K_c$, y para que se alcance el equilibrio Q_c debe hacerse menor hasta igualarse a K_c . Para ello debe disminuir el numerador y aumentar el denominador, por lo que, suponiendo que hay cantidad suficiente de $\text{Ag}(\text{s})$, la reacción se produce de derecha a izquierda.

La respuesta correcta es la **b**.

3.155. La constante de equilibrio, K_c , para la siguiente reacción es 56,0 a 900 K:



El valor de K_c a la misma temperatura para la reacción



- $1,79 \cdot 10^{-2}$
- $3,19 \cdot 10^{-4}$
- $7,16 \cdot 10^{-2}$
- $8,93 \cdot 10^{-3}$
- $3,14 \cdot 10^3$

(O.Q.N. Ávila 2009)

La expresión de la constante K_c para el equilibrio cuya constante es conocida es:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2] [\text{O}_2]^{1/2}} = 56,0$$

La expresión de la constante K_c para el equilibrio cuya constante se desea conocer es:

$$K_c' = \frac{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2}$$

La relación entre ambas constantes de equilibrio es:

$$K_c' = \frac{1}{(K_c)^2}$$

El valor de la constante K_c' es:

$$K_c' = \frac{1}{56,0^2} = 3,19 \cdot 10^{-4}$$

La respuesta correcta es la **b**.

3.156. Para la siguiente reacción



¿Cuál es el efecto de la adición de $\text{NH}_4\text{HS(s)}$ sobre la posición de equilibrio?

- La reacción se desplaza hacia la derecha.
- La reacción se desplaza hacia la izquierda.
- No hay ningún cambio.
- Se necesitan datos termodinámicos de la reacción.
- El valor de K_p aumenta.

(O.Q.N. Ávila 2009) (O.Q.L. Cantabria 2014) (O.Q.L. Cantabria 2015)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{NH}_3}) (p_{\text{H}_2\text{S}})$$

Como se observa, la especie NH_4HS no aparece en la expresión de la constante por tratarse de una sustancia sólida. Esto quiere decir que **la adición de esta sustancia al equilibrio no produce ningún cambio en el mismo.**

La respuesta correcta es la **c**.

3.157. Si ΔG° para una reacción a 25°C es $30,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. ¿Cuál es el valor de K ?

- $2,2 \cdot 10^5$
- 1,1
- 0,86
- $4,5 \cdot 10^{-6}$

(O.Q.L. La Rioja 2009)

La expresión que relaciona la constante de equilibrio K con ΔG° es:

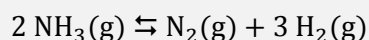
$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

El valor de la constante de equilibrio es:

$$K = \exp\left(-\frac{30,5 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}}\right) = 4,51 \cdot 10^{-6}$$

La respuesta correcta es la **d**.

3.158. ¿Cuál es la expresión de K_c a 250 °C para esta reacción?



- a) $K_c = K_p/RT$
 b) $K_c = K_p/(RT)^2$
 c) $K_c = K_p(RT)^2$
 d) $K_c = K_p RT$

(O.Q.L. La Rioja 2009) (O.Q.L. La Rioja 2016)

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

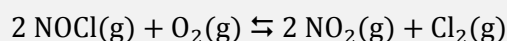
siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = (3 + 1) - 2 = 2$

La relación que existe entre ambas constantes es:

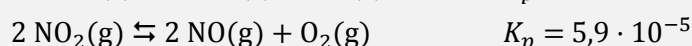
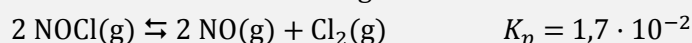
$$K_p = K_c(RT)^2.$$

La respuesta correcta es la **b**.

3.159. Determine el valor de la constante de equilibrio de la reacción:



A partir de las constantes de las siguientes reacciones:



- a) $1,0 \cdot 10^{-6}$
 b) $1,0 \cdot 10^{-3}$
 c) $3,5 \cdot 10^{-3}$
 d) $2,9 \cdot 10^2$

(O.Q.L. La Rioja 2009)

La expresión de la constante K_p de la reacción propuesta es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2 (p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{NOCl}})^2 (p_{\text{O}_2})}$$

Las expresiones de las constantes de equilibrio de las reacciones dadas son, respectivamente:

$$K_{p_1} = \frac{(p_{\text{NO}})^2 (p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{NOCl}})^2} = 1,7 \cdot 10^{-2} \quad K_{p_2} = \frac{(p_{\text{NO}})^2 (p_{\text{O}_2})}{(p_{\text{NO}_2})^2} = 5,9 \cdot 10^{-5}$$

Como se observa, el valor de p_{NO} no aparece en la expresión de la K_p a calcular, por lo que despejando dicho valor en las ecuaciones anteriores e igualando se obtiene:

$$\left. \begin{array}{l} (p_{\text{NO}})^2 = K_{p_1} \cdot \frac{(p_{\text{NOCl}})^2}{(p_{\text{Cl}_2})} \\ (p_{\text{NO}})^2 = K_{p_2} \cdot \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{(p_{\text{O}_2})} \end{array} \right\} \rightarrow \frac{K_{p_1}}{K_{p_2}} = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2 (p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{NOCl}})^2 (p_{\text{O}_2})}$$

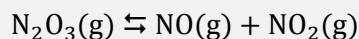
Sustituyendo los valores de las constantes K_{p_1} y K_{p_2} se obtiene el valor de la constante K_p :

$$K_p = \frac{K_{p_1}}{K_{p_2}} = \frac{1,7 \cdot 10^{-2}}{5,9 \cdot 10^{-5}} = 2,9 \cdot 10^2$$

La respuesta correcta es la **d**.

(Cuestión similar a la propuesta en Madrid 2008).

3.160. En un recipiente cerrado se encuentra el siguiente equilibrio:



Qué ocurrirá sobre el equilibrio cuando:

- 1) Se disminuye el volumen
- 2) Se retira parte del NO(g)

- a) El equilibrio se desplaza hacia la derecha en los dos casos.
- b) El equilibrio se desplaza hacia la derecha en el 1) y hacia la izquierda en el 2).
- c) El equilibrio se desplaza hacia la izquierda en el 1) y hacia la derecha en el 2).
- d) En el caso 1) el equilibrio no se desplaza y en el 2) se desplaza hacia la izquierda.

(O.Q.L. Madrid 2009) (O.Q.L. Castilla y León 2010)

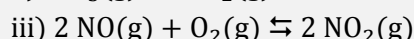
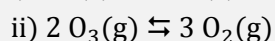
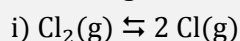
El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

- 1) Si se disminuye el volumen del recipiente a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) aumenta la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso **hacia la izquierda**.
- 2) Si se extrae NO(g), de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se produzca esta sustancia, es decir, **hacia la derecha**.

La respuesta correcta es la **c**.

3.161. En los siguientes casos:



señale cuando un aumento de presión favorece a los reactivos y cuando a los productos.

- a) i-reactivos, ii-productos, iii-productos.
- b) i-reactivos, ii-reactivos, iii-reactivos.
- c) i-productos, ii-reactivos, iii-productos.
- d) i-reactivos, ii- reactivos, iii-productos.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2009)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, **hacia donde se formen menos moles de gas**.

- i) Se desplaza hacia la formación de Cl₂ (1 mol \rightleftharpoons 2 mol): **reactivos**.

ii) Se desplaza hacia la formación de O_3 ($2 \text{ mol} \rightleftharpoons 3 \text{ mol}$): **reactivos**.

iii) Se desplaza hacia la formación de NO_2 ($3 \text{ mol} \rightleftharpoons 2 \text{ mol}$): **productos**.

La respuesta correcta es la **d**.

3.162. En un recipiente de 5,00 L se introducen 0,284 mol de $N_2O_4(g)$ a $50^\circ C$, el cual se descompone en NO_2 . Al llegar al equilibrio la presión es de 2,00 atm. Calcule el grado de disociación a esa temperatura.

- a) 0,329
b) 0,567
c) 0,123
d) 0,673

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2009)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	N_2O_4	NO_2
n_{inicial}	0,284	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—
n_{formado}	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,284 - x$	$2x$
n_{total}	$(0,284 - x) + 2x = 0,284 + x$	

Considerando comportamiento ideal, el número total de moles en el equilibrio es:

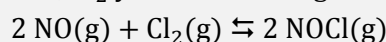
$$(0,284 + x) = \frac{2,00 \text{ atm} \cdot 5,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (50 + 273,15) \text{ K}} \rightarrow x = 0,0930 \text{ mol}$$

El grado de disociación del N_2O_4 es:

$$\alpha = \frac{\text{moles disociados}}{\text{moles iniciales}} = \frac{0,0930 \text{ mol}}{0,284 \text{ mol}} = 0,329$$

La respuesta correcta es la **a**.

3.163. NO , Cl_2 y $NOCl$ son tres gases que están en un recipiente en equilibrio según la reacción:



Si se duplica el volumen del recipiente:

- a) La presión del sistema también se duplica.
b) La cantidad de NO no varía.
c) El número de moles de Cl_2 aumenta.
d) La presión parcial del $NOCl$ aumenta.
e) La K_p también se duplica.

(O.Q.L. País Vasco 2009)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si se duplica el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) la presión se reduce a la mitad. Al disminuir la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso, hacia la formación de $NO(g)$ y $Cl_2(g)$, por lo que las cantidades de estas sustancias aumentan y la de $NOCl$ disminuye.

La respuesta correcta es la **c**.

3.164. Para una sustancia dada:

- La presión de vapor disminuye al aumentar la temperatura.
- La temperatura de fusión no cambia con la presión.
- El punto triple es la única temperatura en la que coexisten gas, líquido y sólido.
- Por debajo de la temperatura del punto triple no existe el estado gas.
- La sustancia sublima por encima del punto triple.

(O.Q.L. País Vasco 2009)

Observando el diagrama de fases de una sustancia como puede ser el agua:

a) Falso. Si se aumenta la temperatura se rompen enlaces intermoleculares y aumenta el número de moléculas en estado de vapor y, con ello, la presión que ejercen.

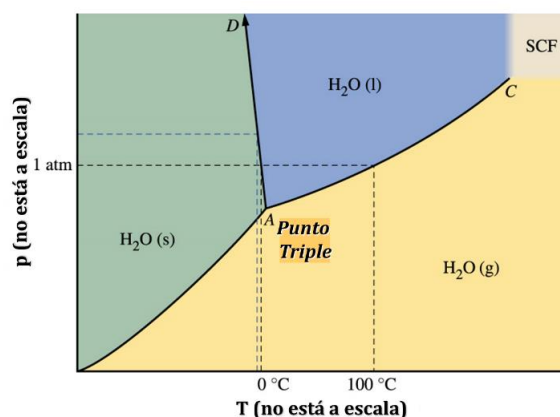
b) Falso. La temperatura de fusión varía con la presión.

c) **Verdadero**. En el **punto triple coexisten, en equilibrio**, los tres estados de agregación de la materia: **sólido, líquido y gas**.

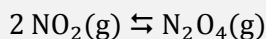
d) Falso. Por debajo del punto triple sí que existe gas.

e) Falso. Por encima del punto triple solo existe fluido supercrítico.

La respuesta correcta es la **c**.



3.165. Para el equilibrio:



indique la información que es falsa.

- La entropía disminuye.
- Es un proceso exotérmico.
- Es un proceso espontáneo.
- La espontaneidad disminuye al aumentar la temperatura.
- La constante de equilibrio depende de la temperatura.

(O.Q.L. País Vasco 2009)

a) Verdadero. El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ(\text{gas}) > S^\circ(\text{líquido}) > S^\circ(\text{sólido})$$

La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta S^\circ = \sum \nu_p S^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r S^\circ(\text{reactivos})$$

Se trata de una reacción en la que $\Delta S^\circ < 0$ ya que existen menos moles de gas en los productos que en los reactivos.

b) Verdadero. La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \sum \nu_r E_{\text{enlace}} (\text{rotos en reactivos}) - \sum \nu_p E_{\text{enlace}} (\text{formados en productos}) = \\ &= (2 E_{\text{N-O}} + 2 E_{\text{N=O}}) - (2 E_{\text{N-O}} + 2 E_{\text{N=O}} + E_{\text{N-N}}) = -E_{\text{N-N}} \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que, por definición, la energía media de un enlace es positiva, se trata de un proceso exotérmico.

c) **Falso**. La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \begin{cases} \Delta G > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso que transcurre con:

- $\Delta H < 0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S < 0$, ya que disminuye el desorden

De acuerdo con los valores obtenidos para ΔH y ΔS se trata de un proceso en la que **la espontaneidad depende de la temperatura**.

d) Verdadero. Cuando la temperatura es lo suficientemente alta, se cumple que $|\Delta H| > |T\Delta S|$, entonces $\Delta G > 0$ y la reacción se vuelve no espontánea.

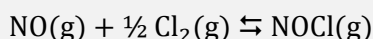
e) Verdadero. De acuerdo con la ley del equilibrio químico, existe una constante de equilibrio para cada temperatura.

La respuesta correcta es la **c**.

3.166. A 350 °C, $K_c = 0,120 \text{ mol L}^{-1}$ para:



El valor de K_c a la misma temperatura para la reacción:



- a) $0,12 \text{ mol L}^{-1}$
- b) $0,6 \text{ mol L}^{-1}$
- c) $2,88 \text{ (L mol}^{-1}\text{)}^{1/2}$
- d) $1,66 \text{ mol L}^{-1}$

(O.Q.L. Murcia 2009)

La expresión de la constante K_c para el equilibrio cuya constante es conocida es:

$$K_c = \frac{[\text{Cl}_2][\text{NO}]^2}{[\text{NOCl}]^2} = 0,120$$

La expresión de la constante K_c' para el equilibrio cuya constante se desea conocer es:

$$K_c' = \frac{[\text{NOCl}]}{[\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{NO}]}$$

La relación entre ambas constantes de equilibrio es:

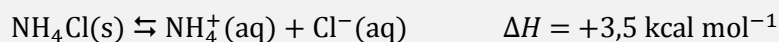
$$K_c' = \sqrt{\frac{1}{K_c}}$$

El valor de la constante K_c' es:

$$K_c' = \sqrt{\frac{1}{0,120}} = 2,88$$

La respuesta correcta es la **c**.

3.167. Dado el sistema en equilibrio a 25 °C:



¿Cuál de los siguientes cambios desplazará el equilibrio hacia la derecha?

- Descenso de la temperatura a 15 °C.
- Aumento de la temperatura a 35 °C.
- Adición de NaCl sólido a la mezcla en equilibrio.
- Adición de NH_4NO_3 a la mezcla en equilibrio.

(O.Q.L. Murcia 2009)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

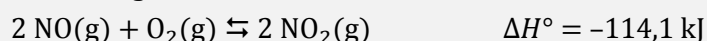
a) Falso. Si disminuye la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier el sistema se desplaza en el sentido en el que se produzca calor y aumente esta. Como se trata de un proceso endotérmico, el sistema se desplaza hacia la izquierda formando NH_4Cl .

b) **Verdadero.** Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y esta disminuya. Como se trata de un proceso endotérmico, el sistema se **desplaza hacia la derecha** formando los iones.

c-d) Falso. Si se añaden NaCl o NH_4NO_3 , se introducen los iones $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ y $\text{Cl}^-(\text{aq})$, respectivamente, por lo tanto, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuman dichos iones, en este caso hacia la izquierda, formando NH_4Cl .

La respuesta correcta es la **b**.

3.168. Para la siguiente reacción:



¿Cuál de los siguientes cambios conduce a un aumento de NO_2 en el equilibrio?

- Aumento de la temperatura.
- Aumento de la presión.
- Aumento del volumen.
- Adición de N_2 a volumen constante.
- Ninguno de los cambios anteriores.

(O.Q.N. Sevilla 2010) (O.Q.L. Cantabria 2011) (O.Q.L. Cantabria 2016)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) Falso. Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y esta disminuya. Como se trata de un proceso exotérmico, el sistema se desplaza hacia la formación de $\text{NO}(\text{g})$.

b) **Verdadero.** Si aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se **desplaza** en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, **hacia la formación de $\text{NO}_2(\text{g})$** .

c) Falso. Si aumenta el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) disminuye la presión. Al disminuir esta, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en

el sentido en el que la presión aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso, hacia la formación de $\text{NO}(\text{g})$.

d) Falso. Si se añade N_2 (un gas inerte) a volumen constante, el resultado es un aumento de la presión, pero manteniéndose constantes las presiones parciales de los componentes del equilibrio, lo que hace que no cambie K_p , por lo tanto, no se produce ningún desplazamiento del equilibrio.

La respuesta correcta es la **b**.

3.169. Para una reacción en la que $Q_c > K_c$, se puede afirmar que:

- a) Se encuentra en equilibrio.
- b) Se desplaza hacia la izquierda.
- c) Se desplaza hacia la derecha.
- d) Es exotérmica.

(O.Q.L. Madrid 2010)

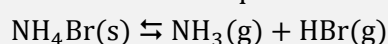
El valor del cociente de reacción, Q_c , se calcula con las concentraciones iniciales de las especies reaccionantes:

$$Q_c = \frac{[\text{productos}]}{[\text{reactivos}]}$$

Si $Q_c > K_c$, para que se alcance el equilibrio Q_c debe hacerse menor hasta igualarse a K_c . Para ello debe disminuir el numerador y aumentar el denominador, por lo que **la reacción transcurre hacia la izquierda**.

La respuesta correcta es la **b**.

3.170. Si en el sistema equilibrio



se aumenta el volumen de reacción al doble:

- a) El valor de K_c se duplica.
- b) Se produce un aumento de la temperatura.
- c) El equilibrio se desplaza hacia la derecha.
- d) El equilibrio permanece inalterado porque hay una fase sólida.

(O.Q.L. Madrid 2010)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) Falso. K_c permanece constante mientras no cambie la temperatura.

b) Falso. Es imposible determinar el efecto que ejerce la variación de temperatura sobre el equilibrio sin conocer el valor de ΔH de la reacción.

c) **Verdadero**. Si se aumenta el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) disminuye la presión. Al disminuir esta, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema **se desplaza hacia la derecha**.

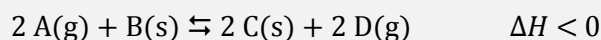
d) Falso. Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{NH}_3}) (p_{\text{HBr}})$$

Como se observa, la especie $\text{NH}_4\text{Br}(\text{s})$ no aparece en la expresión de la constante por tratarse de una sustancia sólida. Esto quiere decir que el equilibrio no se ve afectado por el sólido.

La respuesta correcta es la **c**.

3.171. En un recipiente hermético se tiene el siguiente sistema en equilibrio:



- a) Si se aumenta la presión el equilibrio se desplaza hacia la derecha.
- b) Si se añade un catalizador se desplaza hacia la izquierda.
- c) Si se aumenta la concentración de B se desplaza hacia la derecha.
- d) Si se aumenta la temperatura se desplaza hacia la izquierda.

(O.Q.L. Murcia 2010)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

- a) Falso. Si se aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. En este caso, como hay el mismo número de moléculas gaseosas en ambos miembros de la reacción el equilibrio no se modifica.
- b) Falso. Un catalizador disminuye la energía de activación tanto de la reacción directa como inversa, por lo tanto, el equilibrio no se modifica.
- c) Falso. Como se trata de un equilibrio heterógeno los sólidos no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio, por lo tanto, el aumento de la cantidad de B no modifica el equilibrio.
- d) **Verdadero**. Si **aumenta la temperatura**, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y esta descienda. Al tratarse de un proceso exotérmico el equilibrio **se desplaza hacia la izquierda**.

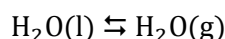
La respuesta correcta es la **d**.

3.172. Un recipiente cerrado de 10 L de capacidad, que se mantiene a temperatura constante, está lleno de agua hasta la mitad. Si del mismo se extraen 2 L de líquido, ¿se modificará el número de moléculas vaporizadas?

- a) No, ya que la concentración de moléculas en el vapor es igual.
- b) No, porque la temperatura no cambia.
- c) No, porque la presión de vapor es la misma.
- d) Sí, porque aumentó el volumen disponible para el vapor.

(O.Q.L. Asturias 2010)

Se trata del equilibrio heterogéneo:



en el que el valor de la K_p es:

$$K_p = p_{\text{H}_2\text{O}}$$

Este valor, de acuerdo con la ley del equilibrio, es una constante para cada **temperatura**, por lo tanto, como la presión **no cambia** tampoco lo hace **el número de moléculas presentes en la fase gas**.

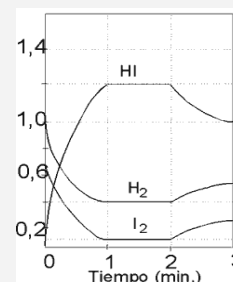
La respuesta correcta es la **b**.

3.173. La reacción entre el $I_2(g)$ y el $H_2(g)$ se describe por la ecuación:



En la figura, se muestra la variación de la concentración de los diferentes componentes en función del tiempo. ¿Qué cambio se ejerció sobre el sistema en equilibrio a partir del minuto dos?

- Aumentó la presión.
- Aumentó la temperatura.
- Se añadió $H_2(g)$.
- Disminuyó el volumen del recipiente.



(O.Q.L. Asturias 2010)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a-d) Falso. Se trata de un equilibrio en el que existen el mismo número de moles de gas en productos y reactivos, por lo que no le afectan los cambios de presión o volumen a temperatura constante.

b) **Verdadero**. Si **aumenta la temperatura**, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y esta descienda. Como se trata de un proceso exotérmico la reacción **se desplaza hacia la izquierda**, es decir, hacia la formación de $H_2(g)$ y de $I_2(g)$, por lo tanto, las cantidades de estas sustancias aumentan y la de $HI(g)$ disminuye.

c) Falso. Si se añade $H_2(g)$, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, esta sustancia reacciona con $I_2(g)$ y el equilibrio se desplaza hacia formación de $HI(g)$, por lo tanto, la cantidad de $HI(g)$ aumenta y las de $H_2(g)$ e $I_2(g)$ disminuyen.

La respuesta correcta es la **b**.

3.174. El $CaCO_3(s)$ se descompone por calcinación generando $CaO(s)$ y $CO_2(g)$ según la ecuación:



Dos experimentadores colocaron la misma cantidad de $CaCO_3(s)$, uno en un cápsula de porcelana abierta al exterior (primer experimento), el otro en un recipiente cerrado herméticamente (segundo experimento). Ambos calentaron la muestra a $900\text{ }^\circ\text{C}$. Señale la afirmación correcta:

- En ambos experimentos se podrá descomponer todo el $CaCO_3(s)$ inicial.
- En el segundo experimento se podrá descomponer mayor cantidad de $CaCO_3(s)$ que en el primero.
- Solo en el primer experimento se podrá descomponer todo el $CaCO_3(s)$.
- Solo en el segundo experimento se podrá descomponer todo el $CaCO_3(s)$.

(O.Q.L. Asturias 2010)

▪ En el **primer experimento** se trabaja en un **sistema abierto**, por lo que se intercambia materia con el entorno y **no se alcanza el equilibrio**, de forma que **se descompone todo el $CaCO_3(s)$** .

▪ En el **segundo experimento** se trabaja en un **sistema aislado**, por lo que no se intercambia materia con el entorno y **se alcanza el equilibrio**, de forma que **no se descompone todo el $CaCO_3(s)$** .

El equilibrio se alcanza suponiendo que se introduce cantidad suficiente de $CaCO_3(s)$ en un recipiente de volumen V para que se alcance el equilibrio a esa temperatura:

$$K_p = p_{CO_2}$$

En caso contrario, se podría descomponer todo el $CaCO_3(s)$.

La respuesta correcta es la **c**.

3.175. ¿En cuáles de las siguientes reacciones el equilibrio se desplazará al disminuir la presión en el mismo sentido que al aumentar la temperatura?

- | | |
|---|----------------|
| A) $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g})$ | $\Delta H < 0$ |
| B) $2 \text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2(\text{g})$ | $\Delta H < 0$ |
| C) $2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ | $\Delta H > 0$ |
| D) $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{NO}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ | $\Delta H > 0$ |

- a) A y D
b) B y C
c) Todas
d) B, C y D

(O.Q.L. Asturias 2010)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

▪ Si disminuye la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde aumente el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio.

$$\Delta \nu = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos}$$

- | | |
|---|--|
| A) $\Delta \nu = 2 - 2 = 0$ (no se desplaza) | B) $\Delta \nu = 2 - 3 = -1$ (hacia los reactivos) |
| C) $\Delta \nu = 3 - 2 = 1$ (hacia los productos) | D) $\Delta \nu = 10 - 9 = 1$ (hacia los productos) |

▪ Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el calor aportado y así descienda la temperatura:

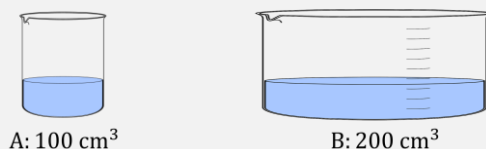
En un proceso endotérmico ($\Delta H > 0$) la reacción se desplaza hacia la derecha, es decir, hacia la formación de los productos. Es el caso de las reacciones C y D.

En un proceso exotérmico ($\Delta H < 0$) la reacción se desplaza hacia la izquierda, es decir, hacia la formación de los reactivos. Es el caso de las reacciones A y B.

Las **reacciones propuestas en los apartados B, C y D** son aquellas en las que **coinciden los sentidos de desplazamiento del equilibrio** al disminuir la presión y aumentar la temperatura.

La respuesta correcta es la **d**.

3.176. En dos habitaciones cerradas a la misma temperatura hay dos recipientes con agua como indica la figura:

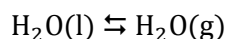


Se trata de comparar la presión de vapor de agua en ambas habitaciones.

- a) Es la misma.
b) En la habitación A es mayor.
c) En la habitación B es mayor.
c) No hay que tener en cuenta la temperatura.
d) Se necesita saber las dimensiones de la habitación .

(O.Q.L. País Vasco 2010)

Se trata del equilibrio heterogéneo:



en el que el valor de K_p es:

$$K_p = p_{\text{H}_2\text{O}}$$

Este valor, de acuerdo con la ley del equilibrio, es una constante para cada temperatura, por lo tanto, **la presión de vapor es la misma** en ambas habitaciones.

La respuesta correcta es la **a**.

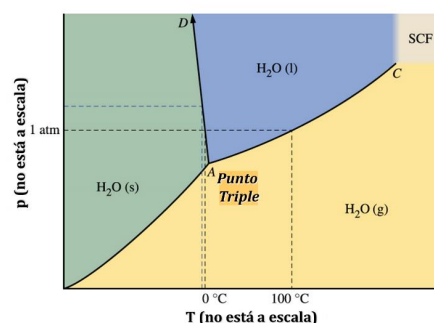
3.177. De las siguientes afirmaciones. ¿cuál es cierta?

- Un gas siempre se puede licuar disminuyendo la temperatura.
- No es posible encontrar agua en sus tres estados físicos a la vez en equilibrio.
- La nieve no desaparece en lugares donde la temperatura no sube de 0 °C.
- El agua no se vaporiza a temperatura ambiente.
- Ninguna de las anteriores es cierta.

(O.Q.L. País Vasco 2010)

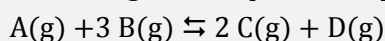
De acuerdo con el diagrama de fases del agua:

- Falso. Es imposible licuar el agua aumentando la presión si se encuentra por encima de su temperatura crítica (647 K).
- Falso. En el punto triple coexisten, en equilibrio, los tres estados de agregación de la materia: sólido, líquido y gas.
- Falso. Puede existir agua en estado sólido por encima de 0 °C siempre que la presión exterior sea inferior a 1 atm.
- Falso. El agua líquida se encuentra en el equilibrio con su vapor a cualquier temperatura.



La respuesta correcta es la **e**.

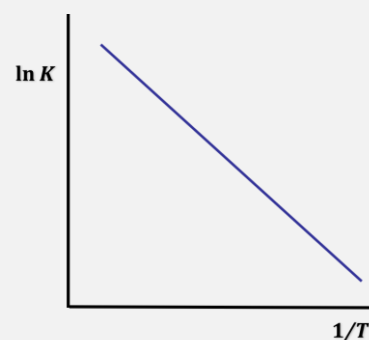
3.178. Para el siguiente equilibrio hipotético:



El cambio de la constante de equilibrio con la temperatura viene dado por la siguiente gráfica:

Indique qué afirmación es cierta:

- La entropía aumenta.
- La reacción es endotérmica.
- Si aumenta la temperatura la reacción es menos espontánea.
- La entropía se mantiene constante.
- Ninguna de las anteriores es cierta.



(O.Q.L. País Vasco 2010)

La ecuación que relaciona la constante de equilibrio y la temperatura con las variaciones de entalpía y de entropía de una reacción es:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

- Verdadero.** El valor de la ordenada de la recta indica que $(\Delta S/R) > 0$, por lo tanto, $\Delta S > 0$.
- Falso. El valor de la pendiente de la recta indica que $(\Delta H/R) < 0$, por lo tanto, $\Delta H > 0$, y la reacción es endotérmica.

c) Falso. La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \begin{cases} \Delta G > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso que transcurre con:

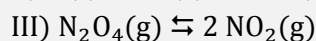
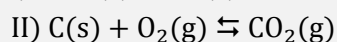
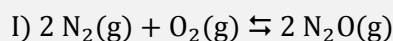
- $\Delta H > 0$, se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S > 0$, aumenta el desorden

Cuando la temperatura es lo suficientemente baja, se cumple que $|\Delta H| < |T\Delta S|$, entonces $\Delta G < 0$ y la reacción se vuelve espontánea.

d) Falso. Según se ha demostrado en el apartado a).

La respuesta correcta es la **a**.

3.179. ¿Para cuál de estas reacciones $K_c = K_p$?



- a) Solamente II
- b) Solamente III
- c) I y III
- d) II y III

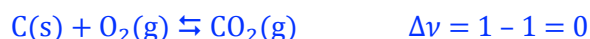
(O.Q.L. La Rioja 2010)

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

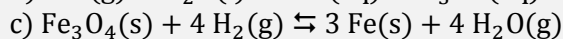
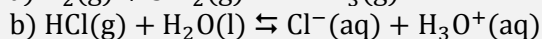
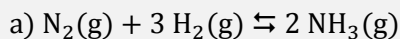
siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas}$

Para que $K_p = K_c$ es preciso que $\Delta v = 0$. De los equilibrios propuestos, el único en el que se cumple esta condición es:



La respuesta correcta es la **a**.

3.180. ¿Para cuál de las siguientes reacciones una disminución en el volumen a temperatura constante causará un descenso en la cantidad de productos?



(O.Q.L. La Rioja 2010)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si disminuye el volumen del recipiente a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) aumenta la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio.

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos}$$

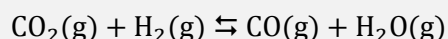
- Las reacciones a y b tienen un valor de $\Delta v < 0$, por lo que el equilibrio se desplaza hacia los productos, lo que hace aumentar la cantidad de estos.
- La reacción c tiene un valor de $\Delta v = 0$, por lo que el cambio propuesto no afecta al equilibrio.
- La reacción d tiene un valor de $\Delta v > 0$:



El equilibrio se desplaza hacia los reactivos, lo que produce un descenso en la cantidad de productos.

La respuesta correcta es la **d**.

3.181. En recipiente de 5,0 L a 690 K, se mezclan 0,500 mol de CO_2 , 0,500 mol de H_2 y 0,300 mol de CO , y se establece el siguiente equilibrio a dicha temperatura, según la reacción:



La mezcla en equilibrio contiene 0,114 mol de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Calcule la concentración de equilibrio de $\text{CO}_2(\text{g})$.

- a) 2,00
- b) 0,023
- c) 0,090
- d) 0,077
- e) Se necesita la constante de equilibrio para el cálculo.

(O.Q.N. Valencia 2011)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	CO_2	H_2	CO	H_2O
n_{inicial}	0,500	0,500	0,300	—
$n_{\text{transformado}}$	x	x	—	—
n_{formado}	—	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,500 - x$	$0,500 - x$	$0,300 + x$	x

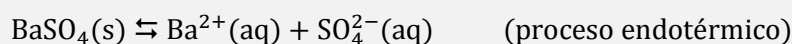
Siendo el número de moles de H_2O en el equilibrio, $x = 0,114$ mol.

El valor de $[\text{CO}_2]$ en el equilibrio es:

$$[\text{CO}_2] = \frac{(0,500 - 0,114) \text{ mol}}{5,0 \text{ L}} = 0,077 \text{ mol L}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **d**.

3.182. El BaSO_4 es un compuesto que se utiliza en la investigación radiográfica del tracto gastrointestinal porque es opaco a la radiación y muy poco soluble. Se tiene una disolución saturada de BaSO_4 en equilibrio con la sal sólida:



Se desea reducir la concentración de $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$, ¿qué método se puede utilizar?

- a) Aumentar la temperatura.
- b) Añadir más $\text{BaSO}_4(\text{s})$.
- c) Reducir la cantidad de disolución saturada que está en presencia del sólido.
- d) Añadir disolución de Na_2SO_4 .
- e) Ninguno de los anteriores.

(O.Q.N. Valencia 2011) (O.Q.L. Cantabria 2013) (O.Q.L. Cantabria 2014) (O.Q.L. Cantabria 2015)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si se desea reducir el valor de $[\text{Ba}^{2+}]$ es necesario que el equilibrio se desplace hacia la izquierda.

a) Falso. Al elevar la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se gasta el calor aportado y esta descienda. Como se trata de un proceso endotérmico el sistema se desplaza hacia la formación de los productos, lo que hace aumentar $[\text{Ba}^{2+}]$.

b) Falso. Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

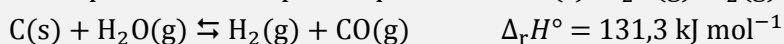
Como se puede observar, el $\text{BaSO}_4(\text{s})$ no interviene en la expresión de la constante K_s , por lo tanto, su adición no modifica el equilibrio.

c) Falso. La reducción de la cantidad de disolución saturada no modifica el equilibrio.

d) **Verdadero.** Añadir disolución de Na_2SO_4 aporta $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ al equilibrio, por lo que de acuerdo con el principio de Le Châtelier, para disminuir esta especie el sistema se desplaza hacia la formación de $\text{BaSO}_4(\text{s})$, lo que produce la disminución de $[\text{Ba}^{2+}]$.

La respuesta correcta es la **d**.

3.183. Se dispone de un recipiente que contiene $\text{C}(\text{s})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{CO}(\text{g})$ en equilibrio según:



¿Cuál o cuáles de las siguientes proposiciones es o son correctas?

I. Disminuirá la concentración de $\text{CO}(\text{g})$ al elevar la temperatura.

II. Aumentará la concentración de $\text{CO}(\text{g})$ al introducir $\text{C}(\text{s})$ en el recipiente a temperatura constante.

III. Aumentará el valor de la constante de equilibrio al aumentar la temperatura.

IV. Disminuirá el valor de la constante de equilibrio al aumentar la presión.

V. Disminuirá la cantidad de $\text{C}(\text{s})$ si se aumenta la temperatura.

a) I y II

b) III y V

c) I y V

d) I y III

e) I y IV

(O.Q.N. Valencia 2011)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{CO}]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

I. Falso. Al elevar la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y esta descienda. Como se trata de un proceso endotérmico el sistema se desplaza hacia la formación de los productos, lo que hace aumentar la concentración de $\text{CO}(\text{g})$.

II. Falso. El C(s) no interviene en la expresión de la constante de equilibrio, por lo tanto, la adición de esta sustancia no modifica el equilibrio.

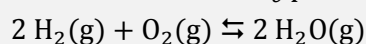
III. **Verdadero.** Como se ha dicho en I, al **elevar la temperatura** el sistema se desplaza hacia la formación de los productos CO(g) y H₂(g) aumentando la cantidad de estos y disminuyendo la de los reactivos C(s) y H₂O(g), lo que provoca que **auge el valor de la constante de equilibrio** y que no se recupere la temperatura inicial.

IV. Falso. Al aumentar la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que descienda esta, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas en el equilibrio, en este caso hacia los reactivos, sin embargo, el valor de la constante de equilibrio no cambia siempre que se mantenga constante la temperatura.

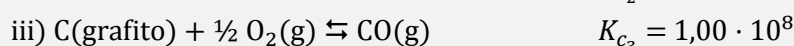
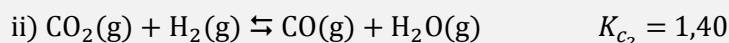
V. **Verdadero.** Como se ha dicho en I, al **elevar la temperatura** el sistema se desplaza hacia la formación de los productos CO(g) y H₂(g), lo que **hace disminuir las cantidades de los reactivos C(s) y H₂O(g)**.

La respuesta correcta es la **b**.

3.184. Calcule el valor de K_c para la reacción:



A partir de los siguientes datos a 1.200 K:



- a) $2,19 \cdot 10^9$
 b) $4,79 \cdot 10^{16}$
 c) $6,02 \cdot 10^{14}$
 d) $5,64 \cdot 10^{10}$
 e) $3,24 \cdot 10^{12}$

(O.Q.N. Valencia 2011)

La expresión de la constante K_c de la reacción propuesta es:

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

Las expresiones de las constantes de equilibrio de las reacciones dadas son, respectivamente:

$$K_{c_1} = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = 0,640 \quad K_{c_2} = \frac{[\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] [\text{H}_2]} = 1,40 \quad K_{c_3} = \frac{[\text{CO}]}{[\text{O}_2]^{1/2}} = 1,00 \cdot 10^8$$

Como se observa, [CO₂] se encuentra en K_{c_2} y K_{c_1} y se puede eliminar dividiendo ambas expresiones entre sí:

$$\frac{K_{c_2}}{K_{c_1}} = \frac{\frac{[\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] [\text{H}_2]}}{\frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}] [\text{H}_2]}$$

Multiplicando esta expresión por K_{c_3} se elimina [CO]:

$$\frac{K_{c_2}}{K_{c_1}} \cdot K_{c_3} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}] [\text{H}_2]} \cdot \frac{[\text{CO}]}{[\text{O}_2]^{1/2}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2] [\text{O}_2]^{1/2}}$$

Elevando todo al cuadrado se obtiene el valor de la constante de la reacción propuesta:

$$K_c = \left(\frac{K_{c_2}}{K_{c_1}} \cdot K_{c_3} \right)^2 = \left(\frac{1,4}{0,64} \cdot 10^8 \right)^2 = 4,79 \cdot 10^{16}$$

La respuesta correcta es la **b**.

3.185. Para el equilibrio:



puede decirse que:

- Al añadir C(s) no influye en el equilibrio.
- Al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza hacia la derecha.
- Para romper el equilibrio se necesita un catalizador.
- Si se aumenta el volumen del recipiente se formará menos CO(g).

(O.Q.L. Murcia 2011)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) **Verdadero**. Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_c es:

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

Como se puede observar, el **C(s)** no interviene en la expresión de la constante K_c , por lo tanto, **su adición no modifica el equilibrio**.

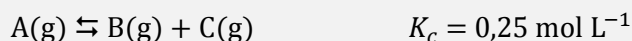
b) Falso. Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y esta descienda. Al tratarse de un proceso exotérmico la reacción se desplaza hacia la izquierda.

c) Falso. La presencia de un catalizador reduce la energía de activación de las reacciones directa e inversa y no modifica el equilibrio.

d) Falso. Si aumenta el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) disminuye la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta suba, es decir, hacia donde aumente el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso hacia la derecha, lo que hace aumentar la cantidad de CO(g).

La respuesta correcta es la **a**.

3.186. La sustancia gaseosa A se descompone en otras dos sustancias gaseosas B y C según el equilibrio:



Se mezclan B y C en un matraz de 10 L de capacidad y se deja que reaccionen hasta que se alcance el equilibrio, y en esas condiciones, la mezcla gaseosa contiene igual número de moles de A, B y C. ¿Cuántos moles hay en el matraz?

- 0,75
- 2,00
- 2,50
- 7,50

(O.Q.L. Asturias 2011)

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[B][C]}{[A]}$$

Llamando x a los moles de A, B y C en el equilibrio y sustituyendo:

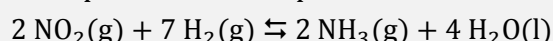
$$0,25 = \frac{\left(\frac{x}{10}\right)^2}{\frac{x}{10}} \rightarrow x = 2,5 \text{ mol}$$

El número total de moles en el equilibrio es, $3x = 7,5 \text{ mol}$.

La respuesta correcta es la **d**.

(Cuestión similar a la propuesta en Murcia 2000).

3.187. La expresión correcta para la constante de equilibrio de la reacción:



- a) $K_c = [\text{NH}_3]^2 / [\text{NO}_2]^2 [\text{H}_2]^7$
 b) $K_c = [\text{NO}_2]^2 [\text{H}_2]^7 / [\text{NH}_3]^2$
 c) $K_c = [\text{NH}_3]^2 [\text{H}_2\text{O}]^4 / [\text{NO}_2]^2 [\text{H}_2]^7$
 d) $K_c = [\text{NH}_3]^2 [\text{H}_2\text{O}]^4 / [\text{NO}_2]$

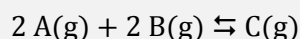
(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2011)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{NO}_2]^2 [\text{H}_2]^7}$$

La respuesta correcta es la **a**.

3.188. En la reacción exotérmica:



una forma de hacer aumentar la concentración de C en el equilibrio es:

- a) Aumentando el volumen de disolvente.
 b) Aumentar la concentración de uno de los reactivos, A o B, con lo que también se aumenta la producción de C.
 c) Disminuir la temperatura de la mezcla, con lo que se tenderá a desplazar el equilibrio hacia donde se desprenda calor, es decir hacia la derecha, generándose más C.
 d) Aumentando la temperatura de la mezcla por lo que, al ser exotérmica, se generará más producto C.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2011)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) Falso. Se trata de una propuesta absurda, en una reacción en fase gaseosa no tiene sentido hablar de disolvente.

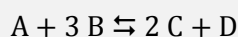
b) **Verdadero**. Al **aumentar la concentración de uno de los reactivos** A o B, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, para disminuir cualquiera de estos valores el sistema se **desplaza hacia la formación de C**.

c) **Verdadero**. **Si disminuye la temperatura**, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente. Como se trata de un proceso exotérmico y estos están favorecidos por un descenso de la temperatura, el equilibrio **se desplaza hacia la formación de C**.

d) Falso. Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya. Como se trata de un proceso exotérmico y estos están favorecidos por un descenso de la temperatura, el equilibrio se desplaza hacia la formación de A y B.

Las respuestas correctas son **b** y **c**.

3.189. Sabiendo que a 283 °C las sustancias que intervienen en la reacción:



se encuentran en fase gaseosa y que la misma es exotérmica, la influencia del aumento de volumen en el medio implicará que:

- a) Aumente la constante de equilibrio.
- b) Aumente el rendimiento de la reacción.
- c) No pase nada.
- d) Disminuya el rendimiento de la reacción.

(O.Q.L. País Vasco 2011)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si aumenta el volumen del medio a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) disminuye la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema **se desplaza** en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso, **hacia los reactivos**, lo que motiva que **disminuya el rendimiento** de la reacción.

La respuesta correcta es la **d**.

3.190. Entre las siguientes afirmaciones una es correcta, ¿cuál?

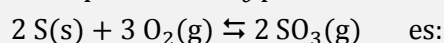
- a) Si el valor de la constante de equilibrio es negativo, la reacción inversa será espontánea.
- b) Si se consigue que una reacción discurra más rápido, se obtendrá una mayor cantidad de producto.
- c) A medida que una reacción química tiene lugar, el valor de su constante de equilibrio cambia.
- d) La constante de equilibrio tiene diferentes valores a diferentes temperaturas.

(O.Q.L. País Vasco 2011)

- a) Falso. El valor de la constante de equilibrio siempre es positivo.
- b) Falso. Si la reacción es más rápida, no es que se obtenga más producto, es que se obtiene la misma cantidad en menos tiempo.
- c) Falso. No se puede hablar de constante de equilibrio mientras la reacción no alcanza este estado.
- d) **Verdadero**. De acuerdo con la ley del equilibrio químico, existe una constante de equilibrio para cada temperatura.

La respuesta correcta es la **d**.

3.191. La expresión de K_c para la reacción:



- a) $K_c = 2 [SO_3] / (2 [S] + [O_2])$
- b) $K_c = 2 [SO_3] / 3 [O_2]$
- c) $K_c = [SO_3]^2 / [S]^2 [O_2]^3$
- d) $K_c = [SO_3]^2 / [O_2]^3$

(O.Q.L. La Rioja 2011)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{O}_2]^3}$$

La respuesta correcta es la **d**.

3.192. En un recipiente cerrado a 1.000 K el $\text{SO}_3(\text{g})$ se descompone según la reacción:



Inicialmente se carga el recipiente con $[\text{SO}_3] = 6,090 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. En el equilibrio, $[\text{SO}_3] = 2,440 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Los valores de K_c y K_p obtenidos son, respectivamente:

- a) $4,084 \cdot 10^{-6}$ y 3,3490
- b) $4,084 \cdot 10^{-3}$ y 0,3349
- c) $40,84 \cdot 10^{-3}$ y 0,0335
- d) $4,084 \cdot 10^{-9}$ y 0,4263
- e) $4,084 \cdot 10^{-3}$ y 0,4263

(O.Q.L. Cantabria 2011) (O.Q.L. Cantabria 2016)

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	SO_3	SO_2	O_2
c_{inicial}	$6,090 \cdot 10^{-3}$	—	—
$c_{\text{transformado}}$	$2x$	—	—
c_{formado}	—	$2x$	x
$c_{\text{equilibrio}}$	$6,090 \cdot 10^{-3} - 2x$	$2x$	x

El valor de x se obtiene mediante la concentración de SO_3 en el equilibrio:

$$(6,090 \cdot 10^{-3} - 2x) \text{ M} = 2,440 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad \rightarrow \quad x = 1,825 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{(2 \cdot 1,825 \cdot 10^{-3})^2 \cdot (1,825 \cdot 10^{-3})}{(2,440 \cdot 10^{-3})^2} = 4,084 \cdot 10^{-3}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

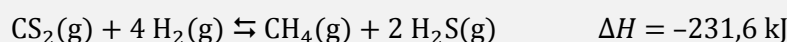
siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = (2 + 1) - 2 = 1$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 4,084 \cdot 10^{-3} \cdot (0,082 \cdot 1.000) = 0,3349$$

La respuesta correcta es la **b**.

3.193. Para la reacción:



el equilibrio se desplaza hacia la derecha cuando:

- a) Se aumenta de la temperatura.
- b) Se aumenta el volumen del recipiente manteniendo la temperatura constante.
- c) Se adiciona un catalizador.
- d) Se quema CH_4 .

(O.Q.L. Castilla y León 2011)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) Falso. Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y esta descienda. Como se trata de un proceso exotérmico y estos están favorecidos por un descenso de la temperatura, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

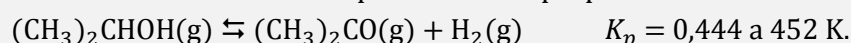
b) **Verdadero.** Si se aumenta el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) disminuye la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde se formen más moléculas gaseosas, en este caso, hacia la derecha.

c) Falso. La adición de un catalizador aumenta la velocidad de las reacciones directa e inversa por lo que no se aumenta el rendimiento en CH₄.

d) Falso. No se puede quemar CH₄ sin que exista O₂ en el recipiente.

La respuesta correcta es la **b**.

3.194. Para la reacción de descomposición del 2-propanol:



¿Cuál es el valor de ΔG° ?

- a) 0
- b) $3,05 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$
- c) $3,05 \text{ J mol}^{-1}$
- d) $1,32 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$
- e) $1,32 \text{ J mol}^{-1}$

(O.Q.N. El Escorial 2012)

La expresión que relaciona ΔG° y la constante de equilibrio K_p es:

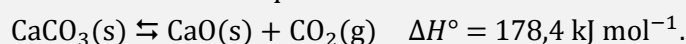
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

El valor de ΔG° es:

$$\Delta G^\circ = -(8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (452 \text{ K}) \cdot (\ln 0,444) = 3,05 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **b**.

3.195. Para el sistema en equilibrio:



La formación del CO₂ se favorece mediante las siguientes alteraciones del equilibrio:

- a) Adición de CaCO₃(s) a volumen constante.
- b) Eliminación de CaO(s) a volumen constante.
- c) Aumento de la temperatura a presión constante.
- d) Disminución de la temperatura a presión constante.
- e) Aumento de la presión a temperatura constante

(O.Q.N. El Escorial 2012)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de K_p es:

$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a-b) Falso. Como se observa en la expresión de la constante de equilibrio no aparecen las especies sólidas, por lo tanto, los cambios en ellas no afectan para nada al equilibrio.

c) **Verdadero.** Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume calor y esta disminuya. Como se trata de un proceso endotérmico el sistema se desplaza hacia la formación de CO_2 .

d) Falso. Según se ha justificado en el apartado anterior.

e) Falso. Si aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia los reactivos.

La respuesta correcta es la c.

3.196. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es cierta?

- a) Un valor negativo de la constante de equilibrio significa que la reacción inversa es espontánea.
- b) Para una reacción exotérmica al aumentar la temperatura se produce un desplazamiento hacia la formación de productos.
- c) En una reacción a temperatura constante con igual número de moles gaseosos de reactivos y productos no se produce desplazamiento del equilibrio si se modifica la presión.
- d) Para una reacción a temperatura constante donde únicamente son gases los productos, el valor de la constante de equilibrio disminuye cuando se disminuye el volumen del recipiente.

(O.Q.L. Canarias 2012)

a) Falso. La constante de equilibrio nunca puede tener valor negativo.

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

b) Falso. Al aumentar la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y esta descienda. Al tratarse de un proceso exotérmico la reacción se desplaza hacia la formación de los reactivos.

c) **Verdadero.** Al aumentar la presión a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. Si el sistema posee igual número de moles de gas en reactivos y productos, no se produce ningún desplazamiento del equilibrio.

d) Falso. En una reacción en la que únicamente sean gases los productos la expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_c = [\text{producto}]$$

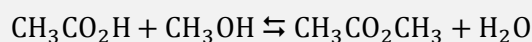
Haciendo aparecer el volumen en esta expresión:

$$K_c = \frac{n_{\text{producto}}}{V}$$

Como se observa, el valor la constante K_c es inversamente proporcional al volumen V , por lo tanto, si este disminuye, K_c aumenta.

La respuesta correcta es la c.

3.197. Para el equilibrio:



¿Cuál de las siguientes afirmaciones es correcta?

- Quando se adiciona metanol se obtiene más éster.
- El equilibrio se desplaza hacia la izquierda si se añade ácido acético.
- La adición conjunta de ácido acético y metanol no afecta al equilibrio.
- El equilibrio se desplaza hacia la derecha cuando se extrae una cantidad de éster.

(O.Q.L. Castilla y León 2012)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

- Verdadero.** Si se añade metanol, CH_3OH , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume esta sustancia, por lo tanto, se desplaza hacia la formación de éster, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$.
- Falso. Si se añade ácido acético, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume esta sustancia, por lo tanto se desplaza hacia la derecha.
- Falso. Según se ha justificado en los apartados anteriores.
- Verdadero.** Si se extrae éster, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se reponga esta sustancia, por lo tanto, se desplaza hacia la derecha.

Las respuestas correctas son **a** y **d**.

3.198. El valor de ΔG° a la temperatura de 25 °C para una reacción es igual a $-8,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio a esa temperatura?

- $3,1 \cdot 10^2$
- $3,1 \cdot 10^{-2}$
- 3,1
- 31

(O.Q.L. Castilla y León 2012)

La expresión que relaciona la constante de equilibrio K_p con ΔG° es:

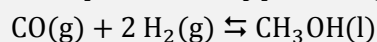
$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

El valor de la constante de equilibrio es:

$$K_p = \exp\left(-\frac{-8,5 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}}\right) = 31$$

La respuesta correcta es la **d**.

3.199. La expresión de K_c para el siguiente equilibrio:



- $K_c = [\text{CH}_3\text{OH}] / 2 [\text{CO}] [\text{H}_2]$
- $K_c = [\text{CH}_3\text{OH}] / [\text{CO}] [\text{H}_2]^2$
- $K_c = 1 / 2 [\text{CO}] [\text{H}_2]$
- $K_c = 1 / [\text{CO}] [\text{H}_2]^2$

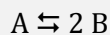
(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2012)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{1}{[\text{CO}] [\text{H}_2]^2}$$

La respuesta correcta es la **d**.

3.200. Si se parte de un estado de equilibrio para la reacción química en fase gas:



Considerando comportamiento ideal, si se añade un gas inerte (por ejemplo, argón) a la mezcla de reacción manteniendo constantes la temperatura y la presión:

- Se desplazará el equilibrio hacia la izquierda.
- Se desplazará el equilibrio hacia la derecha.
- El equilibrio no se modifica.
- El volumen también se mantiene constante.

(O.Q.L. País Vasco 2012) (O.Q.L. País Vasco 2013)

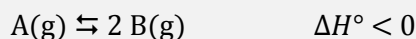
El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si se añade un gas inerte al equilibrio a presión y temperatura constantes, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) aumenta el volumen del recipiente. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que este aumente, en este caso, hacia la derecha ya que los productos ocupan más volumen que los reactivos.

La respuesta correcta es la **b**.

3.201. En un recipiente cerrado se tiene el equilibrio:



Para incrementar la concentración de B se debe:

- Aumentar la presión del recipiente.
- Añadir un catalizador.
- Aumentar la temperatura.
- Enfríar el recipiente.

(O.Q.L. Murcia 2012)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) Falso. Al aumentar la presión del recipiente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. En este caso, como hay menos moléculas gaseosas en los reactivos, el equilibrio se desplaza hacia la formación de A.

b) Falso. Un catalizador reduce la energía de activación tanto de la reacción directa como la inversa, por lo tanto, el equilibrio no se modifica.

c) Falso. Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor y esta descienda. Al tratarse de un proceso exotérmico el equilibrio se desplaza hacia la formación de A.

d) **Verdadero**. Si se enfría el recipiente, disminuye la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se genere calor y esta aumente. Al tratarse de un proceso exotérmico el equilibrio se desplaza hacia la formación de B.

La respuesta correcta es la **d**.

3.202. En las siguientes reacciones, señale aquella cuya K_p sea igual a K_c :

- a) $2 \text{CO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2\text{(g)}$
- b) $\text{H}_2\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{HCl(g)}$
- c) $\text{C(s)} + \text{CO}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{CO(g)}$
- d) $\text{PCl}_5\text{(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_3\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$

(O.Q.L. La Rioja 2012)

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas}$

Para que $K_p = K_c$ es preciso que $\Delta v = 0$.

De los equilibrios propuestos, el único en el que se cumple esta condición es:



La respuesta correcta es la **b**.

(Cuestión similar a la propuesta en Murcia 1999).

3.203. Para la siguiente reacción:



¿Qué condiciones favorecerán la conversión máxima de reactivos a productos?

- a) Alta temperatura y baja presión.
- b) Baja temperatura y baja presión.
- c) Alta temperatura y alta presión.
- d) Baja temperatura y alta presión.

(O.Q.L. Madrid 2012)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

- Si se aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia los productos.
- Si se disminuye la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se desprenda calor y esta aumente. Como se trata de un proceso exotérmico, el sistema se desplaza hacia los productos.

La respuesta correcta es la **d**.

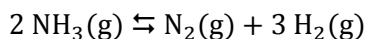
(Cuestión similar a la propuesta en Madrid 2011).

3.204. A 573 K y presión total de 6,00 atm, el amoníaco se disocia en un 60,0 %. Por tanto, se puede afirmar:

- $K_c = K_p$
- $K_p = 0,4 \text{ atm}^2$
- $K_p = 19,2 \text{ atm}^2$
- El grado de disociación del amoníaco es $\alpha = 60$.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2012)

El equilibrio correspondiente a la disociación del amoníaco es:



La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del grado de disociación, α , y de la cantidad inicial, n , es:

	NH_3	N_2	H_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$\frac{1}{2} n\alpha$	$1,5 n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$\frac{1}{2} n\alpha$	$1,5 n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + \frac{1}{2} n\alpha + 1,5 n\alpha = n(1 + \alpha)$		

Aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), se obtiene los valores:

$$p_{\text{NH}_3} = p \cdot \frac{n(1 - \alpha)}{n(1 + \alpha)} = 6,00 \text{ atm} \cdot \frac{(1 - 0,600)}{(1 + 0,600)} = 1,50 \text{ atm}$$

$$p_{\text{N}_2} = p \cdot \frac{n\alpha}{2n(1 + \alpha)} = 6,00 \text{ atm} \cdot \frac{0,600}{2(1 + 0,600)} = 1,13 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2} = p \cdot \frac{3n\alpha}{2n(1 + \alpha)} = 6,00 \text{ atm} \cdot \frac{3 \cdot 0,600}{2(1 + 0,600)} = 3,37 \text{ atm}$$

La expresión de la constante K_p es:

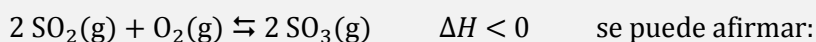
$$K_p = \frac{(p_{\text{N}_2}) (p_{\text{H}_2})^3}{(p_{\text{NH}_3})^2}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{1,13 \cdot 3,37^3}{1,50^2} = 19,2$$

La respuesta correcta es la c.

3.205. Sobre el equilibrio:



- Si disminuye la temperatura el equilibrio se desplaza hacia la derecha.
- Al aumentar la presión el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.
- Si disminuye el volumen el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.
- Al aumentar la presión parcial del SO_3 el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2012)

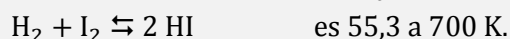
El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

- a) **Verdadero.** Si disminuye la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se desprenda calor y aumente esta. Como se trata de un proceso exotérmico y estos están favorecidos por un descenso de la temperatura, **se desplaza hacia la derecha.**
- b) Falso. Al aumentar la presión del recipiente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas, en este caso, hacia la derecha.
- c) Falso. Si disminuye el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) aumenta la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas, en este caso, hacia la derecha.
- d) Falso. Al aumentar la presión de SO_3 , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, en el sentido en el que se consuma SO_3 , por lo tanto, se desplaza hacia la izquierda.

La respuesta correcta es la **a**.

3.206. La constante de equilibrio, K_c , para la reacción en fase gaseosa:



¿Qué ocurrirá si se mezclan en un recipiente cerrado las tres sustancias a las siguientes presiones parciales, $p_{\text{H}_2} = 0,02 \text{ atm}$; $p_{\text{I}_2} = 0,02 \text{ atm}$; $p_{\text{HI}} = 0,70 \text{ atm}$?

- a) La reacción tiene lugar hacia la derecha.
 b) La reacción está en equilibrio.
 c) La reacción tiene lugar hacia la izquierda.
 d) Al no conocer K_p no se puede decir nada del comportamiento.

(O.Q.L. Madrid 2012)

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 2 - (1 + 1) = 0$

Se obtiene, $K_p = K_c = 55,3$.

El valor del cociente de reacción, Q_p , se calcula con las presiones iniciales:

$$Q_p = \frac{0,070^2}{0,02 \cdot 0,02} = 1,2 \cdot 10^3$$

Como se observa, $Q_p > K_p$, y para que se alcance el equilibrio Q_p debe hacerse menor hasta igualarse a K_p . Para ello debe disminuir el numerador y aumentar el denominador, por lo que **la reacción tiene lugar hacia la izquierda.**

La respuesta correcta es la **c**.

3.207. El primer éxito en la síntesis de diamantes a partir de grafito se obtuvo en los laboratorios de la "General Electric" en 1955. Dado el siguiente equilibrio:



y sabiendo que la densidad del diamante es mayor que la del grafito, ¿qué condiciones de presión y temperatura favorecerán la formación del diamante?

- Altas presiones y altas temperaturas.
- Bajas presiones y bajas temperaturas.
- Altas presiones y bajas temperaturas.
- Bajas presiones y altas temperaturas.

(O.Q.L. Asturias 2012)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

"cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

- Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema evolucionará de forma que se produzca un descenso de esta, es decir en el sentido en el que se consume calor. Como se trata de un proceso endotérmico, se desplaza hacia la formación de C(diamante).
- Si aumenta la presión a temperatura constante, dado que ambos materiales son sólidos, no intervienen en la constante de equilibrio, sin embargo, es obvio que un aumento de la presión favorece la formación de materiales más compactos, es decir, más densos, por lo tanto, el sistema se desplaza hacia la formación de C(diamante).

La respuesta correcta es la a.

3.208. Se tiene el siguiente equilibrio:



En un recipiente se introducen las concentraciones siguientes: $[\text{CO}] = 2 \text{ M}$; $[\text{Cl}_2] = 2 \text{ M}$; $[\text{COCl}_2] = 20 \text{ M}$.

- El sistema se encuentra en equilibrio y no cambian las concentraciones iniciales.
- El sistema no se encuentra en equilibrio y aumentan $[\text{CO}]$ y $[\text{Cl}_2]$.
- El sistema no se encuentra en equilibrio y aumenta $[\text{COCl}_2]$.
- Introduciendo un catalizador aumentarán $[\text{COCl}_2]$, $[\text{CO}]$ y $[\text{Cl}_2]$.

(O.Q.L. Asturias 2012)

El valor del cociente de reacción, Q_c , se calcula con las concentraciones iniciales de las especies reaccionantes:

$$Q_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}] [\text{Cl}_2]} = \frac{20}{2 \cdot 2} = 5$$

Como se observa, $Q_c = K_c$, por lo tanto, el sistema se encuentra en equilibrio y no cambian las concentraciones iniciales.

La respuesta correcta es la a.

3.209. Para un cierto sistema en equilibrio, $K = 1 \cdot 10^{-15}$. Esto significa que:

- La reacción ocurre lentamente.
- La reacción ocurre rápidamente.
- El sistema en equilibrio contiene sobre todo productos.
- El sistema en equilibrio contiene sobre todo reactivos.

(O.Q.L. Asturias 2012)

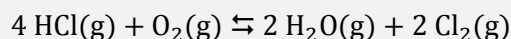
La constante de equilibrio de una reacción se define como:

$$K = \frac{[\text{productos}]}{[\text{reactivos}]}$$

- Si el valor de K es muy grande indica que $[\text{productos}] > [\text{reactivos}]$, por lo que el sistema en equilibrio contiene sobre todo productos.
- Si el valor de K es muy pequeño indica que $[\text{productos}] < [\text{reactivos}]$, por lo que el sistema en equilibrio contiene sobre todo reactivos.

La respuesta correcta es la **d**.

3.210. Sea el equilibrio:



Si en un recipiente de 1 L se parte de 1 mol de $\text{HCl}(\text{g})$ y 4 mol de $\text{O}_2(\text{g})$, ¿cuál sería la fracción molar de Cl_2 en el equilibrio?

- a) $\frac{x}{\frac{5}{2} - \frac{x}{2}}$ b) $\frac{x}{5 + 2x}$ c) $\frac{x}{\frac{5}{2} + 2x}$ d) $\frac{2x}{5 - x}$

(O.Q.L. Asturias 2012)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

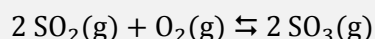
	HCl	O ₂	H ₂ O	Cl ₂
n_{inicial}	1	4	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$4x$	x	—	—
n_{formado}	—	—	$2x$	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$1 - 4x$	$4 - x$	$2x$	$2x$
n_{total}	$(1 - 4x) + (4 - x) + 2x + 2x = 5 - x$			

La fracción molar del Cl_2 es:

$$y_{\text{Cl}_2} = \frac{2x}{5 - x}$$

La respuesta correcta es la **d**.

3.211. Considere la reacción a volumen constante:



Para una concentración inicial de dióxido de azufre y de oxígeno de 2,0 y 1,5 M, respectivamente, la concentración en el equilibrio de oxígeno es 0,80 M. ¿Cuál es el valor de la constante K_c para esta reacción?

- a) 6,8
b) 2,9
c) 0,34
d) 0,15

(O.Q.L. Galicia 2012)

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	SO ₂	O ₂	SO ₃
c_{inicial}	2,0	1,5	—
$c_{\text{transformado}}$	$2x$	x	—
c_{formado}	—	—	$2x$
$c_{\text{equilibrio}}$	$2,0 - 2x$	$1,5 - x$	$2x$

A partir del valor de $[\text{O}_2]$ en el equilibrio:

$$(1,5 - x) \text{ M} = 0,80 \text{ M} \quad \text{se obtiene} \quad x = 0,70 \text{ M}$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{(2 \cdot 0,70)^2}{0,60^2 \cdot 0,80} = 6,8$$

La respuesta correcta es la **a**.

3.212. Para la síntesis del amoníaco:



¿Cuál es el valor de K_p a esa temperatura?

- a) $4,1 \cdot 10^{-8}$
- b) $4,2 \cdot 10^{-4}$
- c) $1,3 \cdot 10^{-3}$
- d) $3,4 \cdot 10^3$

(O.Q.L. Galicia 2012)

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

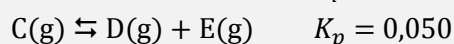
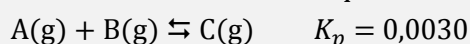
siendo, $\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gas} = 2 - (3 + 1) = -2$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 1,2 \cdot [0,082 \cdot (375 + 273,15)]^{-2} = 4,2 \cdot 10^{-4}$$

La respuesta correcta es la **b**.

3.213. Dadas las constantes de equilibrio:



la constante del equilibrio $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{D}(\text{g}) + \text{E}(\text{g})$ será:

- a) 0,053
- b) 0,047
- c) $1,5 \cdot 10^{-4}$
- d) 0,06
- e) Ninguna de las anteriores.

(O.Q.L. Valencia 2012)

La expresión de la constante K_p de la reacción propuesta es:

$$K_p = \frac{(p_D)(p_E)}{(p_A)(p_B)}$$

Las expresiones de las constantes de equilibrio de las reacciones dadas son, respectivamente:

$$K_{p_1} = \frac{(p_C)}{(p_A)(p_B)} = 0,0030 \quad K_{p_2} = \frac{(p_D)(p_E)}{(p_C)} = 0,050$$

Como se observa, el valor de p_C no aparece en la expresión de la K_p a calcular, por lo tanto, despejando dicho valor en K_{p_1} y K_{p_2} e igualando se obtiene:

$$\left. \begin{array}{l} p_C = K_{p_1} \cdot (p_A) (p_B) \\ p_C = \frac{(p_D) (p_E)}{K_{p_2}} \end{array} \right\} \rightarrow K_{p_1} \cdot K_{p_2} = \frac{(p_D) (p_E)}{(p_A) (p_B)} = K_p$$

Sustituyendo los valores de las constantes K_{p_1} y K_{p_2} se obtiene el valor de la constante K_p :

$$K_p = 0,0030 \cdot 0,050 = 1,5 \cdot 10^{-4}$$

La respuesta correcta es la **c**.

3.214. En un matraz en el que se ha hecho el vacío, se introduce una cierta cantidad de $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ y se calienta a determinada temperatura a la que tiene lugar la reacción:



¿Cuál de las siguientes expresiones de la constante K_p es incorrecta?

- a) $K_p = (p_{\text{NH}_3}) (p_{\text{HCl}})$
- b) $K_p = (p_{\text{NH}_3})^2$
- c) $K_p = (p_{\text{total}}/2)^2$
- d) $K_p = (2 p_{\text{total}})^2$
- e) $K_p = (p_{\text{HCl}})^2$

(O.Q.N. Alicante 2013) (O.Q.L. Cantabria 2014)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{NH}_3}) (p_{\text{HCl}})$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción:

$$p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HCl}} = p$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

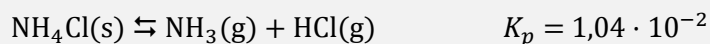
$$p_{\text{total}} = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{HCl}}$$

La expresión de K_p puede quedar escrita de las siguientes formas:

$$K_p = (p_{\text{NH}_3})^2 \quad \rightarrow \quad K_p = (p_{\text{HCl}})^2 \quad \rightarrow \quad K_p = \left(\frac{p_{\text{total}}}{2}\right)^2$$

La respuesta correcta es la **d**.

3.215. A determinada temperatura, el $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ se descompone según el siguiente equilibrio:



Si se introduce $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ en recipiente de paredes rígidas, inicialmente vacío, y se cierra. Una vez alcanzado el equilibrio, la presión total en el recipiente será:

- a) $1,04 \cdot 10^{-2}$ atm
- b) 0,102 atm
- c) 0,204 atm
- d) 1,02 atm
- e) No es posible realizar el cálculo sin conocer el volumen del recipiente y la temperatura de equilibrio.

(O.Q.N. Alicante 2013)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{NH}_3}) (p_{\text{HCl}})$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción:

$$p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HCl}} = p$$

Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$K_p = p^2$$

El valor de la presión parcial es:

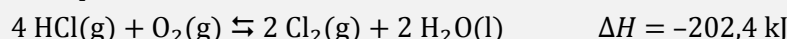
$$1,04 \cdot 10^{-2} = p^2 \quad \rightarrow \quad p = 0,102 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_{\text{total}} = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{HCl}} = 2 \cdot (0,102 \text{ atm}) = 0,204 \text{ atm}$$

La respuesta correcta es la **c**.

3.216. En 1874, Henry Deacon desarrolló un proceso que permitía aprovechar las emisiones de cloruro de hidrógeno del proceso de obtención de sosa ideado por Leblanc y obtener cloro, que podía ser utilizado como agente blanqueante en las industrias textil y papelera. Este proceso tiene lugar de acuerdo con el siguiente equilibrio:



¿Cuáles de las siguientes condiciones que pueden mejorar la producción de $\text{Cl}_2(\text{g})$?

- Aumentar la presión y disminuir la temperatura del sistema.
- Aumentar la presión y aumentar la temperatura del sistema.
- Disminuir la presión y aumentar la temperatura del sistema.
- Disminuir la presión y disminuir la temperatura del sistema.
- Añadir al sistema en equilibrio cloruro de cobre(II) como catalizador.

(O.Q.N. Alicante 2013)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

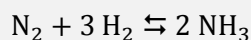
“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

- **Si se aumenta la presión**, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema **se desplaza** en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, **hacia la producción de Cl_2** .
- **Si se disminuye la temperatura**, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se desprenda calor y aumente esta. Como se trata de un proceso exotérmico, en este caso, **hacia la producción de Cl_2** .

Un catalizador no favorece la formación de ninguna de las sustancias ya que reduce la energía de activación tanto de la reacción directa como de la inversa.

La respuesta correcta es la **a**.

3.217. En el proceso de formación del amoníaco según esta reacción:



- Un aumento de la presión disminuiría la producción de amoníaco.
- Una disminución de la presión aumentaría la producción de amoníaco.
- Un aumento de la presión aumentaría la producción de amoníaco.
- Una disminución de la presión no modifica el equilibrio.

(O.Q.L. Castilla y León 2013)

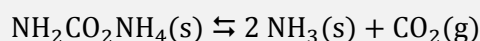
El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si se aumenta la presión del recipiente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso, se desplaza la hacia la derecha con lo que **aumenta la producción de NH₃**.

La respuesta correcta es la **c**.

3.218. Indique cuál de las siguientes igualdades es correcta para expresar la relación entre K_p y K_c para la reacción:



- $K_p = K_c (RT)^3$
- $K_c = K_p (RT)^3$
- $K_p = K_c$
- $K_p = K_c / (RT)^3$

(O. Q.L. La Rioja 2013)

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

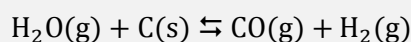
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v}$$

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = (2 + 1) - 0 = 3$

Se obtiene, $K_p = K_c / (RT)^3$.

La respuesta correcta es la **a**.

3.219. Para el sistema:



en el que la constante de equilibrio $K_c = 0,03$ a 900 K y 0,2 a 1.200 K, se puede afirmar que:

- La reacción directa es exotérmica.
- La reacción directa es endotérmica.
- Al estar en equilibrio, la reacción no es endotérmica ni exotérmica.
- Con los datos disponibles no se puede afirmar si la reacción directa es endotérmica o exotérmica.

(O.Q.L. Asturias 2013)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

A la vista de los valores de las constantes, se trata un equilibrio que se ve favorecido hacia la derecha si aumenta la temperatura, ya que el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume calor y disminuya la temperatura del sistema, por lo tanto, **se trata de un proceso endotérmico**.

También se puede obtener el valor numérico de ΔH mediante la ecuación de van't Hoff.

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = (1 + 1) - 1 = 1$

La expresión anterior queda como, $K_p = K_c (RT)$

Sustituyendo en la ecuación de van't Hoff (1884):

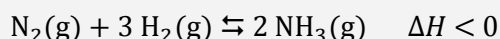
$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Se obtiene que la entalpía del proceso es:

$$\ln \frac{(0,2 \cdot RT)}{(0,03 \cdot RT)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{900} - \frac{1}{1200} \right) \quad \rightarrow \quad \Delta H^\circ > 0 \text{ (proceso endotérmico)}$$

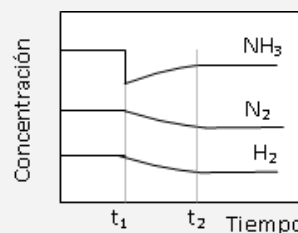
La respuesta correcta es la **b**.

3.220. En la figura se muestra la evolución del sistema:



Se puede afirmar que en el instante t_1 :

- Se introduce un catalizador.
- Se extrae amoníaco del medio de reacción.
- Se disminuye la temperatura.
- Se aumenta la presión.



(O.Q.L. Asturias 2013)

En el instante t_1 las concentraciones de todas las especies no permanecen constantes con el tiempo, lo cual quiere decir que el sistema aún no ha alcanzado el equilibrio. En ese momento, se observa un brusco descenso en la concentración de NH_3 lo que implica que **se ha extraído NH_3 del sistema**.

La respuesta correcta es la **b**.

3.221. Considerando el sistema en equilibrio:



De los siguientes cambios, ¿cuáles favorecen la formación de más $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$?

- Adición de una pequeña cantidad de $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ a volumen constante.
- Incremento de la presión a temperatura constante.
- Incremento de la temperatura a presión constante.

- Solo el 1
- Solo el 3
- 1 y 2
- 1 y 3

(O.Q.L. Asturias 2013)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{NH}_3}) (p_{\text{H}_2\text{S}})$$

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

1. Como se observa, en la expresión de la constante de equilibrio no aparecen las especies sólidas, por lo tanto, los cambios en ellas no afectan al equilibrio.
2. Si aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia los reactivos, lo cual no favorece la formación de H_2S .
3. Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y disminuya esta. Como se trata de un proceso endotérmico, se desplaza hacia la formación de H_2S .

La respuesta correcta es la **b**.

3.222. Para que una reacción química pueda llamarse “equilibrio químico”, ha de cumplir que:

- a) Aparezca una doble flecha separando los reactivos de los productos.
- b) El valor de $\Delta G < 0$.
- c) Aparezca como dato la constante de equilibrio.
- d) El valor de $\Delta G = 0$.

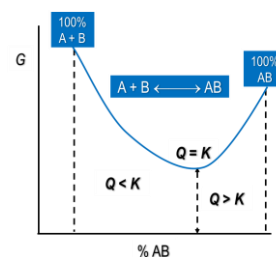
(O.Q.L. Asturias 2013)

En un sistema se alcanza el equilibrio cuando el valor de la energía de Gibbs alcanza el valor mínimo tanto para los reactivos como para los productos.

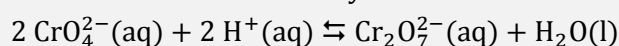
Se cumple que:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K = 0$$

La respuesta correcta es la **d**.



3.223. En sendos tubos de ensayo A y B se introducen, respectivamente, una disolución amarilla de cromato de potasio y una disolución naranja de dicromato de potasio. Al añadir a cada tubo unas gotas de disolución de hidróxido de sodio y teniendo en cuenta el equilibrio:



- a) El tubo A se vuelve naranja y el B amarillo.
- b) En el tubo A no se observa ninguna variación y el B se vuelve amarillo.
- c) En el tubo B no se observa ninguna variación y el A se vuelve amarillo.
- d) No se observa variación en ninguno de los tubos.

(O.Q.L. Asturias 2013)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

- Si se añade NaOH al tubo A (color amarillo), los iones $\text{OH}^-(\text{aq})$ que libera el NaOH reaccionan con los iones $\text{H}^+(\text{aq})$ presentes en el tubo, por lo tanto, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se repongan los iones $\text{H}^+(\text{aq})$ consumidos, es decir, hacia la formación de $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$, con lo que el tubo A no cambia de color.
- Si se añade NaOH al tubo B (color naranja), los iones $\text{OH}^-(\text{aq})$ que libera el NaOH no reaccionan con los iones $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ según se observa en el equilibrio propuesto, por lo tanto, el tubo B no cambia de color.

La respuesta correcta es la **d**.

3.224. De las afirmaciones sobre el equilibrio químico en fase gaseosa solo una es correcta:

- a) Las constantes K_c y K_p dependen solo de la temperatura.
- b) K_c y K_p son siempre iguales.
- c) El grado de disociación viene dado por la ley de Gas-Seon.
- d) La presión siempre influye.

(O.Q.L. Murcia 2013)

a) **Verdadero**. De acuerdo con la ley del equilibrio químico formulada por Guldberg y Waage (1864), la constante de equilibrio solo depende de la temperatura.

b) Falso. La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas}$

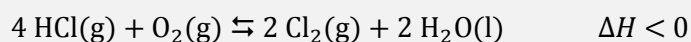
Solo si el valor de $\Delta v = 0$, entonces se cumple que $K_c = K_p$.

c) Falso. La afirmación es absurda.

d) Falso. Los equilibrios en los que $\Delta v = 0$ no se ven afectados por las variaciones de presión y de volumen.

La respuesta correcta es la **a**.

3.225. El cloro puede obtenerse por oxidación del cloruro de hidrógeno en estado gaseoso, de acuerdo con la reacción:



Para aumentar el rendimiento del proceso, interesa:

- a) Aumentar el volumen del recipiente, manteniendo constante la temperatura.
- b) Añadir un catalizador.
- c) Aumentar la temperatura.
- d) Aumentar la presión, manteniendo constante la temperatura.

(O.Q.L. Madrid 2013)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) Falso. Si aumenta el volumen del recipiente a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) disminuye la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso, hacia la producción de O_2 .

b) Falso. Un catalizador no favorece la formación de ninguna de las sustancias ya que reduce las energías de activación tanto de la reacción directa como de la inversa.

c) Falso. Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume calor y disminuya esta. Como se trata de un proceso exotérmico, se desplaza hacia la producción de O_2 .

d) **Verdadero**. Si aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la producción de Cl_2 , por lo tanto, **aumenta el rendimiento del proceso**.

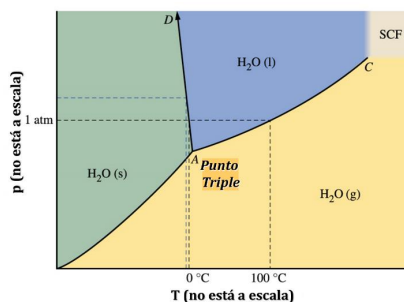
La respuesta correcta es la **d**.

3.226. ¿Qué afirmación sobre el punto triple de una sustancia es la correcta?

- El punto triple de una sustancia varía con la presión.
- Las tres fases (sólido, líquido y gas) tienen la misma densidad.
- Las tres fases (sólido, líquido y gas) están en equilibrio.
- Las tres fases (sólido, líquido y gas) son indistinguibles en apariencia.

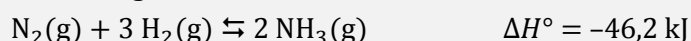
(O.Q.L. Madrid 2013)

En el diagrama de fases de una sustancia, como por ejemplo del agua, se observa que **en el punto triple coexisten en equilibrio** los tres estados de agregación de la materia: **sólido, líquido y gas**.



La respuesta correcta es la **c**.

3.227. Para la siguiente reacción:



¿Cuál de los siguientes cambios conduce a un aumento de NH_3 en el equilibrio?

- Aumento de la temperatura.
- Aumento de la presión por compresión.
- Aumento del volumen.
- Adición de He a volumen constante.
- Ninguno de los cambios anteriores.

(O.Q.L. Cantabria 2013)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) Falso. Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume calor y disminuya esta. Como se trata de un proceso exotérmico, el sistema se desplaza hacia la formación de los reactivos.

b) **Verdadero**. Si aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, **hacia la formación de NH_3** .

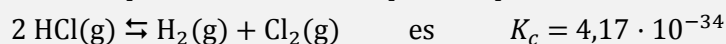
c) Falso. Si aumenta el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) disminuye la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso, hacia los reactivos.

d) Falso. Si se añade He (un inerte) a volumen constante, el resultado es un aumento de la presión, pero manteniéndose constantes las presiones parciales de los componentes del equilibrio, lo que hace que no cambie K_p , por lo tanto, no se produce ningún desplazamiento del equilibrio.

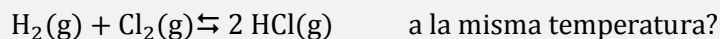
La respuesta correcta es la **b**.

(Cuestión similar a la propuesta en Sevilla 2010 y Cantabria 2011).

3.228. Se sabe que la constante de equilibrio para la reacción:



¿Cuál es la constante de equilibrio de la reacción:



- a) $4,17 \cdot 10^{-17}$
- b) $4,17 \cdot 10^{17}$
- c) $2,40 \cdot 10^{-33}$
- d) $2,40 \cdot 10^{33}$

(O.Q.L. País Vasco 2013)

La expresión de la constante de equilibrio de la reacción dada es:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2] [\text{Cl}_2]}{[\text{HCl}]^2}$$

La expresión de la constante de equilibrio de la reacción problema es:

$$K'_c = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{H}_2] [\text{Cl}_2]}$$

La relación entre ambas constantes es:

$$K'_c = \frac{1}{K_c}$$

El valor de K'_c es:

$$K'_c = \frac{1}{4,17 \cdot 10^{-34}} = 2,40 \cdot 10^{33}$$

La respuesta correcta es la **d**.

3.229. Un sistema químico con reacción alcanza el equilibrio cuando:

- a) No se forma producto por reacción directa.
- b) La reacción inversa ya no ocurre en el sistema.
- c) La concentración de reactivos en el sistema es igual a la concentración de productos.
- d) La velocidad a la que ocurre la reacción directa es igual a la de la reacción inversa.

(O.Q.L. País Vasco 2013)

Sea la reacción $A \rightleftharpoons B$, cuyas ecuaciones de velocidad correspondientes a las reacciones directa e inversa son, respectivamente:

$$v_{(\text{directa})} = k_{\text{directa}} [A] \quad v_{(\text{inversa})} = k_{\text{inversa}} [B]$$

Cuando se igualan ambas velocidades se alcanza el equilibrio:

$$k_{\text{directa}} [A] = k_{\text{inversa}} [B]$$

Se obtiene:

$$\frac{k_{\text{directa}}}{k_{\text{inversa}}} = \frac{[B]}{[A]} = K$$

La respuesta correcta es la **d**.

3.230. Para una reacción química en equilibrio:

- La reacción química molecular se detiene.
- En el equilibrio, la energía de Gibbs estándar es cero.
- La constante de equilibrio es mayor si la reacción hubiese comenzado con una mayor presión de los reactivos.
- Si se hace que la reacción transcurra a mayor velocidad, se puede incrementar la cantidad de los productos en el equilibrio.
- En el equilibrio la variación de energía de Gibbs de la reacción es cero.

(O.Q.N. Oviedo 2014)

Cuando en una reacción química se alcanza el equilibrio, se igualan las energías de Gibbs de reactivos y productos:

$$\sum \nu_p \Delta_f G(\text{productos}) = \sum \nu_r \Delta_f G(\text{reactivos}) \quad \rightarrow \quad \Delta G = 0$$

La respuesta correcta es la **e**.

3.231. Un gas A dimeriza parcialmente de acuerdo con la reacción $2 A(g) \rightleftharpoons A_2(g)$. En un matraz de 2,00 L, en el que se ha hecho inicialmente el vacío, se introducen 0,500 mol de A a 1 000 K. Al alcanzar la reacción anterior el equilibrio, la presión es de 12,0 atm. Calcule las cantidades de A y A_2 presentes en la mezcla en equilibrio.

- 0,050 mol de A y 0,450 mol de A_2 .
- 0,085 mol de A y 0,208 mol de A_2 .
- 0,250 mol de A y 0,250 mol de A_2 .
- 0,666 mol de A y 0,333 mol de A_2 .
- Ninguno de los anteriores.

(O.Q.N. Oviedo 2014)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	2 A	A_2
n_{inicial}	0,500	—
$n_{\text{transformado}}$	$2x$	—
n_{formado}	—	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,500 - 2x$	x
n_{total}	$(0,500 - 2x) + x = 0,500 - x$	

Considerando que los gases se comportan de forma ideal:

$$(0,500 - x) = \frac{12,0 \text{ atm} \cdot 2,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1\,000,0 \text{ K}} \quad \rightarrow \quad x = 0,208 \text{ mol}$$

El número de moles de cada especie es:

$$0,208 \text{ mol } A_2 \quad \rightarrow \quad (0,500 - 2 \cdot 0,208) \text{ mol A} = 0,085 \text{ mol A}$$

La respuesta correcta es la **b**.

3.232. La presión de vapor de un líquido aumenta:

- Al aumentar al volumen del líquido.
- Al aumentar la densidad del líquido.
- Al disminuir el área de la superficie libre.
- Al aumentar la temperatura.
- Al aumentar las fuerzas intermoleculares.

(O.Q.N. Oviedo 2014)

La presión de vapor de un líquido se define como:

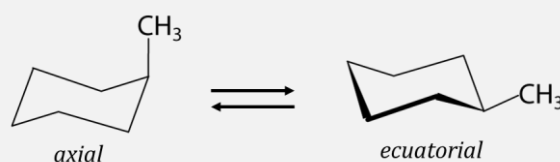
“la presión que ejerce el vapor procedente de un líquido y en equilibrio con él a determinada temperatura”.

Se trata de un equilibrio físico que solo depende de la temperatura. Si aumenta la temperatura del líquido, este gana energía que se emplea para romper los enlaces intermoleculares que mantienen unidas a las moléculas en la fase líquida que escapan a la fase vapor, lo que provoca que aumente la presión de vapor.

La respuesta correcta es la **d**.

(Cuestión similar a la propuesta en Burgos 1998).

3.233. La conformación axial del metilciclohexano es $7,52 \text{ kJ mol}^{-1}$ menos estable que la conformación ecuatorial. Suponiendo que esta diferencia de energía entre ambas conformaciones es aproximadamente igual al valor de la energía de Gibbs estándar, la constante de equilibrio entre los dos isómeros conformacionales a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ es:



- a) $4,8 \cdot 10^{-2}$
- b) 0,1
- c) 1
- d) 21
- e) $5,5 \cdot 10^{15}$

(O.Q.N. Oviedo 2014)

La expresión que relaciona la constante de equilibrio K con ΔG° es:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

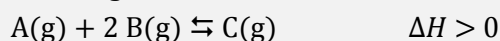
El valor de constante de equilibrio es:

$$K = \exp\left(\frac{-7,52 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}}\right) = 20,8$$

La respuesta correcta es la **d**.

(Cuestión similar a la propuesta en Castilla y León 2012).

3.234. En la siguiente reacción:



Indique el cambio que no provoca un aumento de la cantidad de producto de reacción.

- a) Aumentar la cantidad de reactivo.
- b) Aumentar la temperatura del proceso.
- c) Aumentar la presión.
- d) Retirar parte del producto obtenido.
- e) Aumentar el volumen del recipiente donde ocurre la reacción.

(O.Q.N. Oviedo 2014)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

- a) Falso. Si se añade un reactivo a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume dicho reactivo, es decir, hacia la formación del producto C.
- b) Falso. Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume calor y disminuya esta. Como se trata de un proceso endotérmico, se desplaza hacia la formación del producto C.
- c) Falso. Si aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación del producto C.
- d) Falso. Si se retira producto C a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se reponga esta sustancia, en este caso, hacia la derecha.
- e) **Verdadero.** Si aumenta el volumen del recipiente a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte disminuye la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso, hacia la formación de los reactivos, por lo tanto, **no aumenta la cantidad de producto.**

La respuesta correcta es la **e**.

3.235. ¿En cuál de las siguientes condiciones no se ve alterada la posición de un equilibrio químico entre gases ideales?

- a) Adición isobárica e isotérmica de un gas inerte.
b) Adición isocórica e isotérmica de un gas inerte.
c) Adición isotérmica e isocórica de un reactivo.
d) Adición isotérmica e isocórica de un producto.
e) Variación isotérmica de la presión.

(O.Q.N. Oviedo 2014)

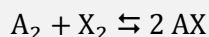
El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

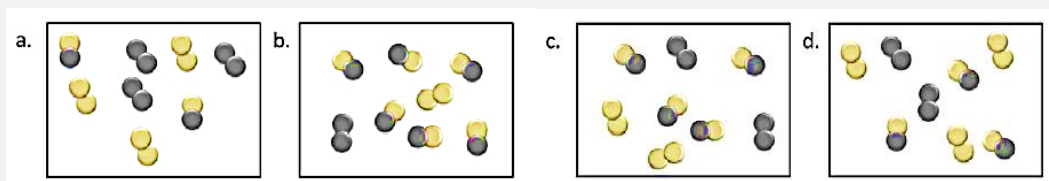
- a) Falso. Si se añade un gas inerte a presión y temperatura constantes, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) aumenta el volumen del recipiente. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que aumenta el volumen, por lo tanto, el equilibrio se altera.
- b) **Verdadero.** Si se añade un gas inerte a volumen y temperatura constantes, aumenta la presión total del sistema por la adición del nuevo componente, pero manteniéndose constantes las presiones parciales de las especies implicadas en el equilibrio, por lo tanto, el valor de la constante K_p no cambia y **el equilibrio no se altera.**
- c-d) Falso. Si se añade un reactivo o producto a temperatura y volumen constantes, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consume dicho reactivo o producto, por lo tanto, el equilibrio se altera.
- e) Falso. Si varía la presión del recipiente a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se recupere la presión, es decir, hacia donde haya más o menos moles de gas, por lo tanto, el equilibrio se altera.

La respuesta correcta es la **b**.

3.236. Las siguientes imágenes representan el estado de equilibrio para cuatro reacciones diferentes del tipo:



Indique cuál de ellos presenta la mayor constante de equilibrio:



(O.Q.L. Murcia 2014)

La expresión de la constante K_c es:

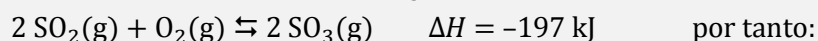
$$K_c = \frac{[AX]^2}{[A_2][X_2]}$$

A la vista de los gráficos propuestos, el valor de la constante de equilibrio para cada caso es:

$$K_a = \frac{2^2}{3 \cdot 3} = \frac{4}{9} \quad K_b = \frac{6^2}{1 \cdot 1} = 36 \quad K_c = \frac{4^2}{2 \cdot 2} = 4 \quad K_d = \frac{3^2}{2 \cdot 2} = \frac{9}{4}$$

La respuesta correcta es la **b**.

3.237. La reacción de obtención de SO_3 es:



- Al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza a la derecha.
- Al disminuir la temperatura el equilibrio se desplaza a la izquierda.
- Al desplazar el equilibrio a la derecha debe disminuir la presión.
- Al aumentar la presión aumenta la constante de equilibrio.

(O.Q.L. Murcia 2014)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) Falso. Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume calor y esta disminuya. Como se trata de un proceso exotérmico y estos están favorecidos por un descenso de la temperatura, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

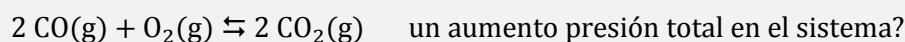
b) Falso. Si disminuye la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que desprende calor y aumente esta. Como se trata de un proceso exotérmico y estos están favorecidos por un descenso de la temperatura, el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

c) **Verdadero**. Si se desplaza el equilibrio hacia la derecha disminuye el número moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, lo que motiva que **disminuya la presión**.

d) Falso. Si aumenta la presión a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde haya menos moléculas gaseosas, en este caso hacia la derecha, sin embargo, la constante de equilibrio no varía al no cambiar la temperatura.

La respuesta correcta es la **c**.

3.238. ¿Cómo afecta al equilibrio:



- a) Se desplaza hacia la derecha.
- b) No afecta al equilibrio.
- c) Se desplaza hacia la izquierda.
- d) Desaparece todo el CO_2 presente.

(O.Q.L. Murcia 2014)

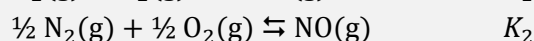
El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si aumenta la presión total, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas de gas presentes en el equilibrio, en este caso, hacia derecha.

La respuesta correcta es la a.

3.239. Para las reacciones:



se cumple, a la misma temperatura, que:

- a) $K_2 = (K_1)^2$
- b) $K_2 = K_1$
- c) $K_2 = (K_1)^{1/2}$
- d) $K_2 = \frac{1}{2} K_1$

(O.Q.L. La Rioja 2014)

Las expresiones de las constantes K_1 y K_2 para los equilibrios dados son, respectivamente:

$$K_1 = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} \quad K_2 = \frac{[\text{NO}]}{[\text{N}_2]^{1/2}[\text{O}_2]^{1/2}}$$

La relación entre ambas constantes es:

$$K_2 = (K_1)^{1/2}$$

La respuesta correcta es la c.

3.240. El equilibrio químico:



se puede desplazar hacia la derecha:

- a) Eliminando CO(g) de la mezcla.
- b) Añadiendo $\text{H}_2\text{(g)}$ a la mezcla.
- c) Disminuyendo el volumen del recipiente que contiene la mezcla.
- d) Añadiendo Ar(g) a la mezcla a volumen constante.

(O.Q.L. La Rioja 2014)

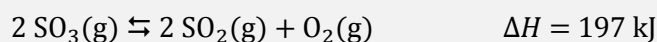
El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

- a) **Verdadero**. Si se elimina $\text{CO}(\text{g})$, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que reponga esta sustancia, en este caso, **hacia la derecha**.
- b) Falso. Si se añade $\text{H}_2(\text{g})$, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que consuma esta sustancia, en este caso, hacia la izquierda.
- c) Falso. Si disminuye el volumen del reactor (a temperatura constante), según la ley de Boyle-Mariotte (1662) aumenta la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas en el equilibrio, en este caso, hacia la izquierda.
- d) Falso. Si se añade $\text{Ar}(\text{g})$, un gas inerte a volumen constante, el resultado es un aumento de la presión, pero manteniéndose constantes las presiones parciales de los componentes del equilibrio, lo que hace que no cambie K_p , por lo tanto, no se produce ningún desplazamiento del equilibrio.

La respuesta correcta es la **a**.

3.241. Para favorecer la disociación del trióxido de azufre según la reacción:



Se debería:

- a) Aumentar la presión del reactor y aumentar la concentración de SO_3 .
- b) Aumentar la concentración de SO_3 y aumentar el volumen del reactor.
- c) Disminuir la temperatura y retirar SO_2 del reactor.
- d) Añadir un catalizador y aumentar la concentración de oxígeno.

(O.Q.L. Castilla y León 2014)

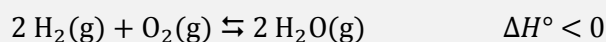
El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

- Al aumentar la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas en el equilibrio, en este caso hacia la formación de SO_3 , lo que es desfavorable para la disociación del mismo.
- **Al aumentar la concentración de SO_3** , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza hacia la formación de SO_2 , lo que **es favorable para la disociación del SO_3** .
- **Al aumentar el volumen del reactor** a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) disminuye la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, en el sentido en el que haya más moléculas gaseosas en el equilibrio, en este caso hacia la formación de SO_2 , lo que **es favorable para la disociación del SO_3** .
- Al disminuir la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se desprenda calor aumente esta. Como se trata de un proceso endotérmico el sistema se desplaza hacia la formación de SO_3 , lo que es desfavorable para la disociación del mismo.
- Al extraer SO_2 del sistema, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, para reponer esta sustancia el sistema se desplaza hacia la formación de SO_2 , lo que es favorable para la disociación del SO_3 .
- La adición de un catalizador reduce la energía de activación de la reacción directa e inversa lo motiva que aumente la velocidad de ambas reacciones sin que afecte a la disociación del SO_3 .
- Al aumentar la concentración de O_2 , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, para disminuir la misma el sistema se desplaza hacia la formación de SO_3 , lo que es desfavorable para la disociación del SO_3 .

La respuesta correcta es la **b**.

3.242. Dado el sistema en equilibrio:



La concentración de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ aumenta:

- Eliminando $\text{H}_2(\text{g})$ del sistema, manteniendo constante la temperatura.
- Elevando la temperatura.
- Disminuyendo el volumen, manteniendo constante la temperatura.
- Aumentando el volumen del reactor, manteniendo constante la temperatura.

(O.Q.L. Valencia 2014)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

- Falso. Si se elimina $\text{H}_2(\text{g})$, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que reponga esta sustancia, es decir, hacia la izquierda, por lo tanto, la cantidad de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ no aumenta.
- Falso. Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y esta disminuya. Como se trata de un proceso exotérmico, se desplaza hacia la izquierda, por lo tanto, la cantidad de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ no aumenta.
- Verdadero.** Si se disminuye el volumen del recipiente a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) aumenta la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la derecha, por lo tanto, **aumenta la producción de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.**
- Falso. Si se aumenta el volumen del recipiente a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte disminuye la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que la esta aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso, hacia la izquierda, por lo tanto, la cantidad de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ no aumenta.

La respuesta correcta es la **c**.

3.243. Al calentarse el $\text{CaCO}_3(\text{s})$ se descompone en $\text{CaO}(\text{s})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$. Si en un recipiente abierto se introduce un trozo de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ y se calienta, ¿cuál de las afirmaciones siguientes es verdadera?

- Nunca se alcanzará el equilibrio.
- El equilibrio se alcanzará cuando los moles de CO_2 y CaO formados sean iguales.
- El equilibrio se alcanzará cuando la presión parcial del CO_2 alcance el valor de K_p .
- El valor de K_p coincide con el de K_c .

(O.Q.L. Valencia 2014)

La ecuación correspondiente a la disociación térmica del $\text{CaCO}_3(\text{s})$ es:



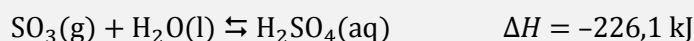
Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$

La constante K_p a determinada temperatura solo depende de la cantidad de CO_2 en el equilibrio, por lo tanto, **si el recipiente está abierto** el $\text{CO}_2(\text{g})$ formado se escapa y **no se alcanza nunca el equilibrio**.

La respuesta correcta es la **a**.

3.244. La lluvia ácida se forma al reaccionar en la atmósfera el trióxido de azufre con el agua de acuerdo con la reacción:



¿Qué temperaturas son las más favorables para la formación espontánea de la lluvia ácida?

- Temperaturas elevadas.
- Bajas temperaturas.
- Es espontánea a cualquier temperatura.
- Nunca será espontánea.

(O.Q.L. Valencia 2014)

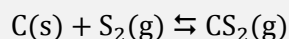
El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Los procesos exotérmicos se ven favorecidos por las bajas temperaturas, ya que si se disminuye la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se desprenda calor y aumente esta, en este caso, hacia la formación del ácido.

La respuesta correcta es la **b**.

3.245. Sea el equilibrio a 1.000 °C:



Se introduce en un recipiente rígido y hermético de 1,0 L de capacidad 1,0 mol de C(s) y 0,25 mol de S₈(s) a temperatura ambiente y se calienta hasta los 1.000 °C. Una vez alcanzado el equilibrio, la cantidad de C(s) que ha reaccionado es de 0,85 mol. La constante de equilibrio vale:

- 0,15
- 5,7
- 6,7
- 37,8

(O.Q.L. Asturias 2014)

El número de moles de S₂(g) que se producen a partir del S₈(s) es:

$$0,25 \text{ mol S}_8 \cdot \frac{4 \text{ mol S}_2}{1 \text{ mol S}_8} = 1 \text{ mol S}_2$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	C	S ₂	CS ₂
<i>n</i> _{inicial}	1,0	1,0	—
<i>n</i> _{transformado}	<i>x</i>	<i>x</i>	—
<i>n</i> _{formado}	—	—	<i>x</i>
<i>n</i> _{equilibrio}	1,0 - <i>x</i>	1,0 - <i>x</i>	<i>x</i>

Siendo *x* = 0,85 mol transformado.

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante *K_c* es:

$$K_c = \frac{[\text{CS}_2]}{[\text{S}_2]}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante teniendo en cuenta que volumen es 1,0 L:

$$K_c = \frac{0,85}{1,0 - 0,85} = 5,7$$

La respuesta correcta es la **b**.

3.246. Elija la o las condiciones bajo las que aumentará la producción de NO(g) en el equilibrio:



Opción 1): Aumentando la presión

Opción 2): Añadiendo un catalizador

Opción 3): Disminuyendo la temperatura

- a) Las opciones posibles son 1 y 3.
 b) La única opción es la 2.
 a) Las opciones posibles son 2 y 3.
 d) Ninguna opción es válida.

(O.Q.L. Asturias 2014)

De acuerdo con el principio de Le Châtelier (1884):

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

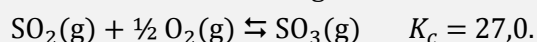
Opción 1): si aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas. Como en este caso existe el mismo número de moles de gas en ambos miembros este cambio no influye en la producción de NO(g).

Opción 2): la adición de un catalizador reduce la energía de activación de la reacción directa como de la inversa, por lo tanto, no influye en el equilibrio en la producción de NO(g).

Opción 3): si disminuye la temperatura, acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se genere el calor y aumente esta. Como se trata de un proceso endotérmico se desplaza hacia la formación de N₂ y O₂ y no favorece la producción de NO(g).

La respuesta correcta es la **d**.

3.247. Para la reacción enfase gaseosa:



La concentración de oxígeno que hace que, en equilibrio, haya cantidades equimoleculares de SO₂ y SO₃ es:

- a) $1,37 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
 b) $3,70 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
 c) $5,20 \text{ M}$
 d) Esta situación es incompatible con el estado de equilibrio.

(O.Q.L. Asturias 2014)

La expresión de la constante K_c es:

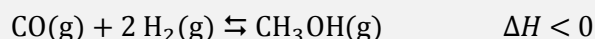
$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2] [\text{O}_2]^{1/2}}$$

Para que se cumpla que $[\text{SO}_3] = [\text{SO}_2]$ el valor de $[\text{O}_2]$ debe ser:

$$27,0 = \frac{1}{[\text{O}_2]^{1/2}} \quad \rightarrow \quad [\text{O}_2] = 1,37 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

La respuesta correcta es la **a**.

3.248. El metanol se fabrica industrialmente por hidrogenación del monóxido de carbono, según la reacción:



La constante de equilibrio variará:

- Al aumentar la temperatura.
- Al aumentar el volumen.
- Al aumentar la presión parcial del hidrógeno.
- Al añadir al sistema un catalizador positivo.

(O.Q.L. Asturias 2014)

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}] [\text{H}_2]^2}$$

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) **Verdadero.** Si aumenta la temperatura, acuerdo con el principio de Le Châtelier el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el calor aportado y esta descienda. Como se trata de un proceso exotérmico se desplaza hacia la formación de CO(g) y $\text{H}_2\text{(g)}$. Si estas cantidades aumentan y la de $\text{CH}_3\text{OH(g)}$ disminuye, el valor de la constante K_c se hace menor y no se recupera la misma temperatura.

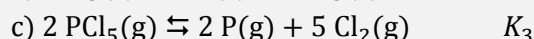
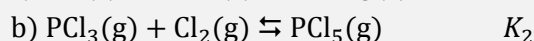
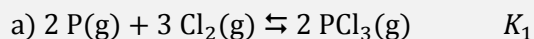
b) Falso. Si aumenta el volumen del recipiente a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) disminuye la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso hacia la producción de CO(g) y $\text{H}_2\text{(g)}$. No obstante, el valor de K_c se mantiene constante si la temperatura no varía.

c) Falso. Si aumenta la presión parcial del H_2 , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia la formación de CH_3OH . No obstante, el valor de K_c se mantiene constante si la temperatura no varía.

d) Falso. Un catalizador reduce la energía de activación tanto de la reacción directa como de la inversa y no tiene ningún efecto sobre K_c .

La respuesta correcta es la **a**.

3.249. A partir de las constantes de equilibrio de las reacciones a y b, la constante de equilibrio K_3 de la reacción c se puede expresar como:



- $K_2 - K_1$
- $2K_2 - K_1$
- $1/(K_2 + K_1)$
- $1/(K_1 \cdot K_2^2)$
- $K_1 + 2K_2$

(O.Q.L. Madrid 2014)

Las expresiones de las constantes K_1 y K_2 para los equilibrios dados son, respectivamente:

$$K_1 = \frac{[\text{PCl}_3]^2}{[\text{P}]^2 [\text{Cl}_2]^3} \quad K_2 = \frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}$$

La expresión de la constante K_3 para el equilibrio propuesto es:

$$K_3 = \frac{[\text{P}]^2 [\text{Cl}_2]^5}{[\text{PCl}_5]^2}$$

Despejando $[\text{PCl}_3]$ de las expresiones de K_1 y K_2 e igualando:

$$\left. \begin{array}{l} [\text{PCl}_3]^2 = K_1 \cdot [\text{P}]^2 [\text{Cl}_2]^3 \\ [\text{PCl}_3]^2 = (K_2)^2 \cdot \frac{[\text{PCl}_5]^2}{[\text{Cl}_2]^2} \end{array} \right\} \rightarrow K_1 \cdot [\text{P}]^2 [\text{Cl}_2]^3 = (K_2)^2 \cdot \frac{[\text{PCl}_5]^2}{[\text{Cl}_2]^2}$$

Simplificando y ordenando se obtiene:

$$K_3 = \frac{[\text{P}]^2 [\text{Cl}_2]^5}{[\text{PCl}_5]^2} = \frac{1}{K_1 \cdot (K_2)^2}$$

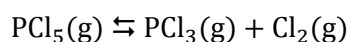
La respuesta correcta es la **d**.

3.250. A una temperatura de 200 °C y una presión de 1,00 atm, el pentacloruro de fósforo (g) se disocia en un 48,5 % en tricloruro de fósforo (g) y dicloro (g). Calcule el grado de disociación a la misma temperatura si la presión total es de 10,0 atm.

- a) 0,485
- b) 0,234
- c) 0,171
- d) 0,620
- e) No se puede calcular porque faltan datos.

(O.Q.L. Madrid 2014)

El equilibrio correspondiente a la disociación del PCl_5 es:



La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$		

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{PCl}_3}) (p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{PCl}_5})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801) la expresión de K_p queda como:

$$K_p = \frac{(p \cdot y_{\text{PCl}_3}) (p \cdot y_{\text{Cl}_2})}{(p \cdot y_{\text{PCl}_5})} = p \cdot \frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)} \cdot \frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor de la constante K_p es:

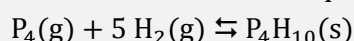
$$K_p = 1,00 \cdot \frac{0,485^2}{1 - 0,485^2} = 0,308$$

El valor del grado de disociación cuando la presión es de 10 atm es:

$$0,308 = 10,0 \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \rightarrow \alpha = 0,173$$

La respuesta correcta es la **c**.

3.251. Se introduce una cierta cantidad de $P_4H_{10}(s)$ en un matraz en el que se ha hecho previamente vacío, a 400 K, cuando se alcanza el equilibrio correspondiente a la siguiente reacción:



Si la presión total es de 1,86 atm, el valor de K_p a dicha temperatura es:

- a) 0,31
- b) 0,36
- c) 0,54
- d) 0,76
- e) 2,78

(O.Q.L. Madrid 2014)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{1}{(p_{P_4}) (p_{H_2})^5}$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción y la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left. \begin{array}{l} p_{H_2} = 5 p_{P_4} = 5 p \\ p_t = p_{H_2} + p_{P_4} = 6 p \end{array} \right\} \rightarrow p = \frac{p_t}{6} = \frac{1,86 \text{ atm}}{6} = 0,310 \text{ atm}$$

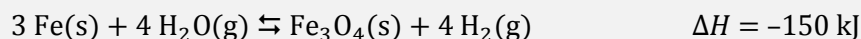
Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$K_p = \frac{1}{(0,310) \cdot (5 \cdot 0,310)^5} = 0,361$$

La respuesta correcta es la **b**.

(Cuestión similar a la propuesta en Vigo 2006 cambiando el equilibrio).

3.252. Cuál es la mejor forma de aumentar la cantidad de hidrógeno (g) presente en la mezcla en equilibrio para la reacción:



- a) Aumentar la temperatura de la mezcla.
- b) Introducir más vapor de agua.
- c) Duplicar el volumen del recipiente que contiene la mezcla.
- d) Añadir un catalizador adecuado.
- e) Reducir la presión del recipiente.

(O.Q.L. Madrid 2014)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) Falso. Si se aumenta la temperatura, acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y descienda esta. Como se trata de un proceso exotérmico se desplaza hacia la izquierda, por lo tanto, no favorece la producción de $\text{H}_2(\text{g})$.

b) **Verdadero**. Si se añade vapor de agua, acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume la sustancia añadida, en este caso hacia la derecha, por lo tanto, favorece la producción de $\text{H}_2(\text{g})$.

c-e) Falso. Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_c es:

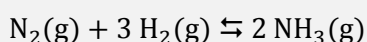
$$K_c = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4} = \frac{\frac{(n_{\text{H}_2})^4}{V^4}}{\frac{(n_{\text{H}_2\text{O}})^4}{V^4}} = \frac{(n_{\text{H}_2})^4}{(n_{\text{H}_2\text{O}})^4}$$

Este tipo de equilibrios en los que existe el mismo número de moles de gas en productos que en reactivos no está afectado ni por variaciones de presión ni de volumen.

d) Falso. La adición de un catalizador reduce la energía de activación de la reacción directa y la inversa y no influye en el equilibrio.

La respuesta correcta es la **b**.

3.253. La formación del amoníaco ocurre a través de la siguiente reacción exotérmica:



Una vez alcanzado el equilibrio, si se sube la temperatura del sistema:

- La concentración de amoníaco aumentará.
- La concentración de amoníaco disminuirá.
- Todas concentraciones se mantendrán constantes.
- La concentración de hidrógeno disminuirá.
- La concentración de nitrógeno disminuirá.

(O.Q.L. País Vasco 2014)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si se sube la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y descienda esta. Como se trata de una reacción exotérmica el sistema se desplaza hacia los reactivos, por lo tanto, la concentración de NH_3 disminuirá.

La respuesta correcta es la **b**.

3.254. ¿Cuál de los siguientes parámetros afecta a la presión de vapor de un líquido?

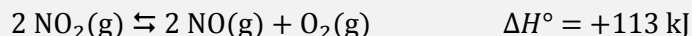
- El área de la superficie del líquido.
- El volumen del líquido.
- El volumen del espacio por encima del líquido.
- La temperatura del líquido.
- La temperatura del aire en contacto con el líquido.

(O.Q.N. Madrid 2015)

El **equilibrio líquido-vapor** de una sustancia está determinado por el valor de su constante de equilibrio, que, de acuerdo con la ley del equilibrio químico, **solo depende de la temperatura**.

La respuesta correcta es la **b**.

3.255. En un recipiente cerrado se produce la reacción:



¿Qué se debe hacer para evitar la formación de NO y O₂?

- Aumentar el volumen del recipiente y mantener constante la temperatura.
- Disminuir el volumen sin controlar la temperatura.
- Disminuir la temperatura.
- Retirar el oxígeno que se va formando y sustituirlo por un gas inerte.

(O.Q.L. Castilla y León 2015)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) Falso. Si aumenta el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) disminuye la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso, hacia la formación de NO y O₂.

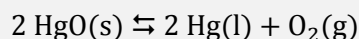
b) Falso. Si disminuye el volumen sin controlar la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que disminuya el volumen, es decir, hacia la formación de NO₂ y el desprendimiento de calor. Este último efecto, a su vez, produce el desplazamiento del sistema en el sentido en el que se consuma el calor generado y, como se trata de un proceso endotérmico, se desplaza hacia la formación de NO y O₂.

c) **Verdadero**. Si **disminuye la temperatura**, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se produzca calor y aumente esta. Como se trata de un proceso endotérmico **se desplaza hacia la formación de NO₂**.

d) Falso. Si se retira O₂, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se reponga esta sustancia, es decir, hacia la formación de NO y O₂.

La respuesta correcta es la **c**.

3.256. El óxido de mercurio(II), HgO, se descompone al calentarlo de acuerdo con la ecuación:



¿Cuál es la expresión de la constante del equilibrio para este proceso?

a) $K = \frac{[\text{Hg}]^2 [\text{O}_2]}{[\text{HgO}]^2}$

b) $K = [\text{Hg}]^2 [\text{O}_2]$

c) $K = \frac{[\text{Hg}] [\text{O}_2]}{[\text{HgO}]^2}$

d) $K = [\text{O}_2]$

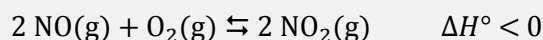
(O.Q.L. Castilla y León 2015) (O.Q.L. La Rioja 2015)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de su constante de equilibrio es:

$$K = [\text{O}_2]$$

La respuesta correcta es la **d**.

3.257. Considere la siguiente reacción:



¿Qué incrementaría la presión parcial del NO_2 en el equilibrio?

- a) Disminuir el volumen del sistema.
- b) Añadir un gas noble para incrementar la presión del sistema.
- c) Eliminar parte del $\text{NO}(\text{g})$ del sistema.
- d) Añadir un catalizador apropiado.

(O.Q.L. La Rioja 2015)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) **Verdadero**. Si **disminuye el volumen** a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) aumenta la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que la esta descienda, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la derecha, lo que hace **aumentar la presión parcial del $\text{NO}_2(\text{g})$** .

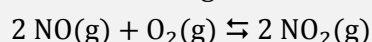
b) Falso. Si se añade un gas noble a volumen y temperatura constantes se produce un aumento de la presión total permaneciendo constantes las presiones parciales de los gases que integran el equilibrio, por lo tanto, no influye en la presión parcial del $\text{NO}_2(\text{g})$.

c) Falso. Si se elimina $\text{NO}(\text{g})$, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que reponga esta sustancia, es decir, hacia la izquierda, por lo tanto, la presión parcial del $\text{NO}_2(\text{g})$ no aumenta.

d) Falso. La adición de un catalizador reduce la energía de activación de la reacción directa y la inversa y no influye en el equilibrio.

La respuesta correcta es la **a**.

3.258. Considere la siguiente reacción:



A determinada temperatura las concentraciones en el equilibrio del sistema son $[\text{NO}] = 0,52 \text{ M}$; $[\text{O}_2] = 0,24 \text{ M}$ y $[\text{NO}_2] = 0,18 \text{ M}$. ¿Cuál es el valor de K_c a esta temperatura?

- a) 0,063
- b) 0,50
- c) 1,4
- d) 2,0

(O.Q.L. La Rioja 2015)

La expresión de la constante K_c es:

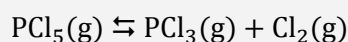
$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{0,18^2}{0,52^2 \cdot 0,24} = 0,50$$

La respuesta correcta es la **b**.

3.259. Considere la reacción:



Sabiendo que $\Delta_r G^\circ = -212 \text{ J mol}^{-1}$ a $250 \text{ }^\circ\text{C}$, ¿cuál es el valor de K_c (constante de equilibrio utilizando concentraciones)?

- a) 1,05
- b) 1,11
- c) 0,95
- d) $2,4 \cdot 10^{-4}$
- e) $5,1 \cdot 10^{-4}$

(O.Q.L. Madrid 2015)

La expresión que relaciona la constante de equilibrio K con ΔG° es:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

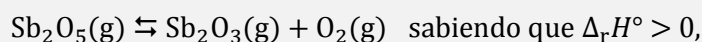
El valor de la constante de equilibrio es:

$$K = \exp\left(-\frac{-212 \text{ J mol}^{-1}}{(8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (250 + 273,15) \text{ K}}\right) = 1,05$$

La respuesta correcta es la **a**.

(Cuestión similar a la propuesta en Castilla y León 2012 y Oviedo 2014).

3.260. Considere la reacción:



¿cuál de las siguientes formas sería una buena manera de obtener más Sb_2O_3 ?

- a) Aumentar la temperatura y disminuir el tamaño del recipiente.
- b) Disminuir la temperatura y disminuir el tamaño del recipiente.
- c) Aumentar la temperatura y aumentar el tamaño del recipiente.
- d) Disminuir la temperatura y aumentar el tamaño del recipiente.
- e) Aumentar la temperatura y añadir oxígeno.

(O.Q.L. Madrid 2015)

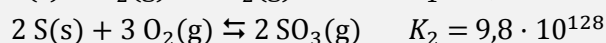
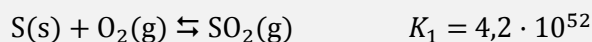
El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

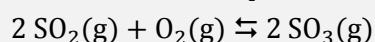
- Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y descienda esta. Como se trata de un proceso endotérmico se desplaza hacia la producción de Sb_2O_3 .
- Si aumenta el tamaño del recipiente a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) disminuye al presión del sistema. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso, hacia la producción de Sb_2O_3 .
- Si se añade O_2 , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma la sustancia añadida, es decir, hacia la producción de Sb_2O_5 .

La respuesta correcta es la **c**.

3.261. Conociendo las siguientes constantes de equilibrio a 25 °C:



Calcule la constante de equilibrio a 25 °C de la siguiente reacción:



- a) $4,1 \cdot 10^{181}$
- b) $5,6 \cdot 10^{23}$
- c) $2,3 \cdot 10^{76}$
- d) $4,3 \cdot 10^{-77}$
- e) $1,8 \cdot 10^{-24}$

(O.Q.L. Madrid 2015)

La expresión de la constante K_p de la reacción problema es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{SO}_3})^2}{(p_{\text{SO}_2})^2 (p_{\text{O}_2})}$$

Las expresiones de las constantes de equilibrio de las reacciones dadas son, respectivamente:

$$K_{p_1} = \frac{p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{O}_2}} = 4,2 \cdot 10^{52} \quad K_{p_2} = \frac{(p_{\text{SO}_3})^2}{(p_{\text{O}_2})^3} = 9,8 \cdot 10^{128}$$

Como se observa, el valor de p_{SO_2} debe aparecer en la expresión de la K_p a calcular elevado al cuadrado y en el denominador, por lo tanto, dividiendo K_{p_2} entre $(K_{p_1})^2$, se obtiene:

$$K_p = \frac{K_{p_2}}{(K_{p_1})^2} = \frac{\frac{(p_{\text{SO}_3})^2}{(p_{\text{O}_2})^3}}{\frac{(p_{\text{SO}_2})^2}{(p_{\text{O}_2})^2}} = \frac{(p_{\text{SO}_3})^2}{(p_{\text{SO}_2})^2 (p_{\text{O}_2})}$$

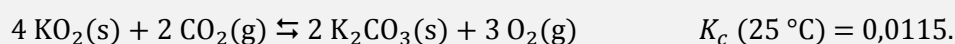
El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{9,8 \cdot 10^{128}}{(4,2 \cdot 10^{52})^2} = 5,6 \cdot 10^{23}$$

La respuesta correcta es la **b**.

(Cuestión similar a la propuesta en Madrid 2008 y La Rioja 2009).

3.262. Considere la reacción:



Si en un recipiente de 1,00 L se añaden 10,0 g de dióxido de potasio, 30,0 g de carbonato de potasio y 1,00 mol de oxígeno, ¿cuál será la concentración de dióxido de carbono en el equilibrio?

- a) 1 M
- b) 0 M
- c) 0,25 M
- d) 0,28 M
- e) 0,56 M

(O.Q.L. Madrid 2015)

Se trata de un equilibrio heterogéneo en el que la expresión de la constante de equilibrio es:

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

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	CO ₂	O ₂
c _{inicial}	—	1,00
c _{transformado}	—	3x
c _{formado}	2x	—
c _{equilibrio}	2x	1,00 - 3x

Sustituyendo en la expresión de K_c teniendo en cuenta que $V = 1,00$ L:

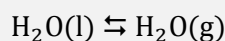
$$0,0115 = \frac{(1,00 - 3x)^3}{(2x)^2} \quad \rightarrow \quad x = 0,282 \text{ M}$$

El valor de [CO₂] en el equilibrio es:

$$[\text{CO}_2] = 2 \cdot (0,282 \text{ M}) = 0,564 \text{ M}$$

La respuesta correcta es la **e**.

3.263. En una botella cerrada que está a medio llenar con agua, tiene lugar el siguiente proceso:



El equilibrio se alcanza cuando:

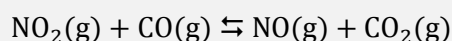
- Cesa la evaporación del agua.
- El agua empieza a condensar.
- Las moléculas de agua en la fase gas igualan a las presentes en la fase líquida.
- Evaporación y condensación se producen a idéntica velocidad.

(O.Q.L. Murcia 2015)

Se trata de un **equilibrio** de cambio de fase que **se alcanza cuando se igualan las velocidades** de evaporación del H₂O(l) y condensación del H₂O(g).

La respuesta correcta es la **d**.

3.264. La reacción:



tiene lugar en el interior de un matraz cerrado. ¿Cuál de las siguientes acciones desplazará la reacción hacia la izquierda?

- La incorporación de CO(g) al interior del matraz.
- Elevar la presión total dentro del matraz.
- Bombear más NO(g) dentro del matraz.
- Retirar parte del CO₂(g) generado.

(O.Q.L. Murcia 2015)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) Falso. Si se añade CO(g), de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que consume esta sustancia, es decir, hacia la derecha.

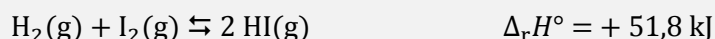
b) Falso. Al elevar la presión total del recipiente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta decreciendo, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. En este caso como existe el mismo número de moléculas gaseosas en cada parte de la reacción no se produce ningún efecto sobre el sistema en equilibrio.

c) **Verdadero**. Si se añade $\text{NO}(\text{g})$, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que consume esta sustancia, es decir, **hacia la izquierda**.

d) Falso. Si se retira $\text{CO}_2(\text{g})$, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se reponga esta sustancia, es decir, **hacia la derecha**.

La respuesta correcta es la **b**.

3.265. Para el equilibrio:



Si se desea incrementar la cantidad de $\text{HI}(\text{g})$ en el equilibrio, se podrían hacer los siguientes cambios:

- I. Aumentar la presión.
- II. Aumentar la temperatura.

- a) Solo I
- b) Solo II
- c) Ambos
- d) Ninguno

(O.Q.L. Asturias 2015)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

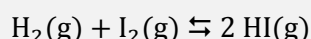
“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

I. Al aumentar la presión del recipiente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moles de gas. En este caso el cambio propuesto no influye ya que existe el mismo número de moles de gas en ambos lados de la reacción.

II. Al **aumentar la temperatura**, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y descienda esta. Como se trata de un proceso endotérmico se desplaza hacia la formación de los productos, por lo tanto, **aumenta la cantidad de $\text{HI}(\text{g})$** .

La respuesta correcta es la **b**.

3.266. La constante de equilibrio que K_p para la reacción:



es 50,2 a 445 °C y 66,5 a es 360 °C. Se puede deducir que:

- a) Es exotérmica.
- b) Es independiente de la presión.
- c) $K_p = K_c$.
- d) Todas las respuestas son correctas.

(O.Q.L. Asturias 2015)

a) **Verdadero**. La ecuación de van't Hoff (1884) relaciona la dependencia de la constante K_p con la temperatura:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

El valor de ΔH° es:

$$\ln \left(\frac{66,5}{50,20} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{(445 + 273,15) \text{ K}} - \frac{1}{(360 + 273,15) \text{ K}} \right)$$

Se obtiene, $\Delta H^\circ = -12,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, por lo tanto, se trata de un **proceso exotérmico**.

b) **Verdadero**. La expresión de la constante K_p es para el equilibrio propuesto es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{HI}})^2}{(p_{\text{H}_2}) (p_{\text{I}_2})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p y_i$$

Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$K_p = \frac{(p y_{\text{HI}})^2}{(p y_{\text{H}_2}) (p y_{\text{I}_2})} = \frac{(y_{\text{HI}})^2}{(y_{\text{H}_2}) (y_{\text{I}_2})}$$

Como se observa, **la constante K_p no depende de la presión**.

c) **Verdadero**. La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

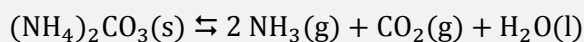
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v}$$

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gas} = 2 - (1 + 1) = 0$

Se obtiene que, **$K_p = K_c$**

La respuesta correcta es la **d**.

3.267. En un recipiente cerrado, a la temperatura de 65°C el carbonato de amonio se descompone según:



La presión de equilibrio es $0,9 \text{ atm}$. Se puede decir que la presión parcial del dióxido de carbono es:

- a) $0,23 \text{ atm}$
- b) $0,3 \text{ atm}$
- c) $0,6 \text{ atm}$
- d) $0,9 \text{ atm}$

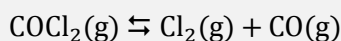
(O.Q.L. Asturias 2015)

De acuerdo con la estequiometría de la reacción y la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left. \begin{array}{l} p_{\text{NH}_3} = 2 p_{\text{CO}_2} = 2p \\ p_t = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{CO}_2} = 3p \end{array} \right\} \rightarrow p_{\text{CO}_2} = \frac{p_t}{3} = \frac{0,9 \text{ atm}}{3} = 0,3 \text{ atm}$$

La respuesta correcta es la **d**.

3.268. Dado el sistema:

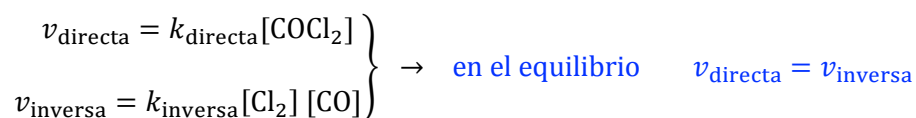


¿En qué momento alcanza dicho sistema el equilibrio?

- a) Cuando la concentración de $\text{COCl}_2(\text{g})$ se iguala a la de $\text{CO}(\text{g})$.
- b) Cuando la velocidad de la reacción directa e inversa son nulas.
- c) Cuando la velocidad de la reacción directa es igual a la velocidad de la reacción inversa.
- d) Cuando la ecuación está ajustada.

(O.Q.L. Valencia 2015)

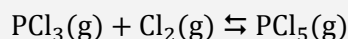
Las velocidades de las reacciones directa e inversa correspondientes al equilibrio propuesto se definen, respectivamente, como:



La respuesta correcta es la **c**.

(Cuestión similar a la propuesta en Murcia 1997).

3.269. La formación del pentacloruro de fósforo ocurre a través de la siguiente reacción:



Una vez que la reacción ha alcanzado el equilibrio, si se sube la presión:

- El equilibrio se desplazará hacia el producto.
- El equilibrio se desplazará hacia los reactivos.
- Todas las concentraciones se mantendrán constantes.
- La cantidad de PCl_3 aumentará.
- La cantidad de Cl_2 aumentará.

(O.Q.L. País Vasco 2015)

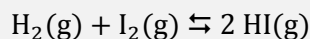
El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si sube la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema **se desplaza** en el sentido en el que esta baje, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso, **hacia la formación de producto**.

La respuesta correcta es la **a**.

3.270. Para la reacción:

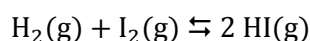


¿Cuál es la relación entre K_p y K_c a 25 °C?

- $K_c = K_p$
- $K_c > K_p$
- $K_c < K_p$
- La relación varía en función de la presión.

(O.Q.N. Alcalá 2016)

Para el equilibrio:



La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{HI}})^2}{(p_{\text{H}_2})(p_{\text{I}_2})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p y_i$$

Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$K_p = \frac{(p y_{\text{HI}})^2}{(p y_{\text{H}_2})(p y_{\text{I}_2})} = \frac{(y_{\text{HI}})^2}{(y_{\text{H}_2})(y_{\text{I}_2})}$$

Como se observa, la constante K_p no depende de la presión.

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

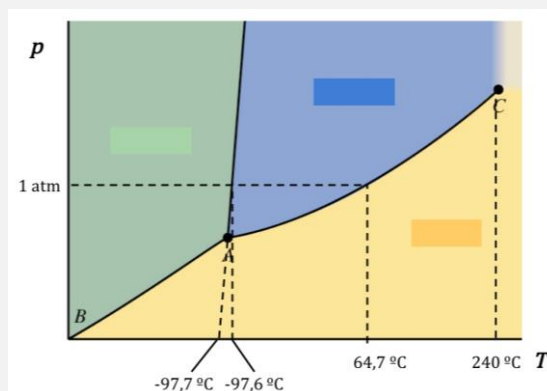
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v}$$

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gas} = 2 - (1 + 1) = 0$

Se obtiene que, $K_p = K_c$.

La respuesta correcta es la a.

3.271. De acuerdo con el diagrama de fases del metanol, que se muestra a continuación, ¿cuál de las siguientes opciones es correcta?



- a) El metanol sólido sublima a presión atmosférica.
- b) A 200 °C y 1 atm de presión, el metanol es un fluido supercrítico.
- c) El metanol sólido tiene una densidad mayor que la del metanol líquido.
- d) El metanol sólido, líquido y gaseoso solo puede coexistir por encima de 1 atm.

(O.Q.N. Alcalá 2016)

De acuerdo con el diagrama de fases propuesto:

- a) Falso. El metanol sublima a una presión bastante inferior a la atmosférica.
- b) Falso. El metanol se comporta como fluido supercrítico por encima de 240 °C y a una presión muy superior a la atmosférica.
- c) **Verdadero.** La curva del punto de fusión viene dada por una línea cuya pendiente es positiva.
- d) Falso. El punto triple del metanol se encuentra por debajo de la presión atmosférica.

La respuesta correcta es la c.

3.272. Dada la reacción:



Si en el equilibrio, $p_{\text{O}_2} = 0,116 \text{ bar}$ y $p_{\text{F}_2} = 0,0461 \text{ bar}$, ¿cuál es la presión parcial del $\text{OF}_2(\text{g})$?

- a) 0,090 bar
- b) 0,666 bar
- c) 0,940 bar
- d) 0,100 bar

(O.Q.N. Alcalá 2016)

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{OF}_2})^2}{(p_{\text{O}_2}) (p_{\text{F}_2})^2}$$

Sustituyendo en la expresión de K_p se obtiene el valor de la presión del OF_2 en el equilibrio

$$41,0 = \frac{(p_{\text{OF}_2})^2}{0,116 \cdot (0,461)^2} \quad \rightarrow \quad p_{\text{OF}_2} = 0,100 \text{ bar}$$

La respuesta correcta es la **d**.

3.273. Se introduce una cierta cantidad de cloruro de amonio sólido en un reactor de 300 mL. Cuando se calienta a 500 K, se alcanza el equilibrio:



si la presión total en el interior del recipiente es 16,4 atm, ¿cuál será el valor de la constante K_c a 500 K?

- a) 0,0200
- b) 0,0400
- c) 0,0600
- d) 0,0800

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2016)

De acuerdo con la estequiometría de la reacción y la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left. \begin{array}{l} p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HCl}} = p \\ p_t = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{HCl}} = 2p \end{array} \right\} \rightarrow p = \frac{p_t}{2} = \frac{16,4 \text{ atm}}{2} = 8,20 \text{ atm}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{NH}_3}) (p_{\text{HCl}})$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (8,20)^2 = 67,2$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 2 - 0 = 2$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 67,2 \cdot (0,082 \cdot 500)^{-2} = 0,0400$$

La respuesta correcta es la **b**.

3.274. Considere la reacción exotérmica $A + B \rightarrow C + D$. De las siguientes afirmaciones cuál es la verdadera para este equilibrio:

- a) Si la constante de equilibrio tiene un valor muy elevado es porque la reacción directa es muy rápida.
- b) Si aumenta la temperatura, la constante cinética de la reacción directa disminuye.
- c) El orden total de la reacción directa es 3.
- d) Si se añade un catalizador, la constante de equilibrio no se modifica.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2016)

a) Falso. Si el valor de la constante de equilibrio es elevado se debe a que en el equilibrio las cantidades de C y D son superiores a las de A y B.

b) Falso. De acuerdo con la expresión de Arrhenius (1889):

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

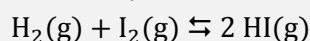
Al aumentar la temperatura, la constante cinética, k , siempre aumenta.

c) Falso. No se puede saber el orden de una reacción sin conocer su ecuación de velocidad.

d) **Verdadero**. La **adición de un catalizador** reduce la energía de activación de la reacción directa e inversa y **no modifica el valor de la constante de equilibrio**.

La respuesta correcta es la **d**.

3.275. Calcule K_c a 298 K para el equilibrio:



sabiendo que K_p vale 59,3.

- a) $1,7 \cdot 10^{-3}$
- b) 2,42
- c) 59,3
- d) 1.449

(O.Q.L. Valencia 2016)

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

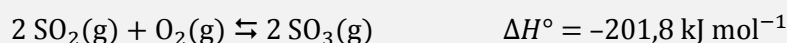
$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta v}$$

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 2 - 0 = 2$

Se obtiene que, $K_c = K_p = 59,3$.

La respuesta correcta es la **c**.

3.276. Se quiere incrementar el porcentaje de trióxido de azufre en el equilibrio químico dado por la ecuación:



Indique cuál de las siguientes medidas no sería eficaz para conseguirlo:

- a) Reducir el volumen del reactor manteniendo la temperatura.
- b) Disminuir la temperatura manteniendo la presión total del reactor.
- c) Añadir exceso de oxígeno al reactor manteniendo el volumen y la temperatura.
- d) Introducir un gas inerte manteniendo el volumen y la temperatura

(O.Q.L. Castilla y León 2016)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) Falso. Si se reduce el volumen del reactor manteniendo la temperatura, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) aumenta la presión del recipiente. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso, hacia la formación de SO_3 .

b) Falso. Si se disminuye la temperatura manteniendo la presión del reactor, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se produzca calor y aumente esta. Como se trata de una reacción exotérmica se desplaza hacia la formación de SO_3 .

c) Falso. Si se añade O_2 manteniendo el volumen y la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el exceso de reactivo añadido, en este caso, hacia la formación de SO_3 .

d) **Verdadero**. Si se añade un gas inerte al equilibrio a volumen y temperatura constantes, aumenta la presión del sistema por la adición del nuevo componente, pero manteniéndose constantes las presiones parciales de las sustancias implicadas en el equilibrio, por lo que el valor de la constante de equilibrio no cambia y **la no se incrementa la cantidad de SO_3** .

La respuesta correcta es la **d**.

3.277. ¿Cuál es la expresión de la constante de equilibrio para la reacción de combustión de un mol de metano, teniendo en cuenta que el agua que resulta está en estado líquido.

a) $K_c = [CO_2] [H_2O]^2 / [CH_4] [O_2]^2$

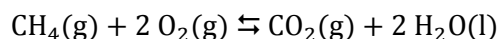
b) $K_c = [CO_2] / [CH_4] [O_2]^2$

c) $K_c = [CO_2]^2 / [CH_4]^2 [O_2]^2$

d) $K_p = p_{CH_4} (p_{O_2})^2 / p_{CO_2}$

(O.Q.L. Castilla y León 2016)

La ecuación química correspondiente a la combustión del metano es:



La expresión de la constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = \frac{[CO_2]}{[CH_4] [O_2]^2}$$

La respuesta correcta es la **b**.

3.278. La síntesis de Haber-Bosch se refiere a la obtención de:

a) Cloruro de polivinilo

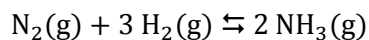
b) Urea

c) Amoniaco

d) Grafeno

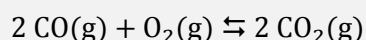
(O.Q.L. Murcia 2016)

Entre 1905 y 1913 se desarrolló en Alemania el **proceso Haber-Bosch**, que consistía en hacer reaccionar a elevada presión y temperatura, y usando alúmina como catalizador, el nitrógeno procedente de la licuefacción del aire con el hidrógeno que se obtenía a partir de hacer reaccionar monóxido de carbono con vapor de agua. La ecuación química correspondiente a la **síntesis del amoniaco** es:



La respuesta correcta es la **c**.

3.279. En la oxidación del monóxido de carbono según:



la K_c del equilibrio variará:

a) Al disminuir la presión total.

b) Al disminuir la temperatura.

c) Al aumentar la presión parcial de H_2 .

d) Al incorporar un catalizador.

(O.Q.L. Murcia 2016)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

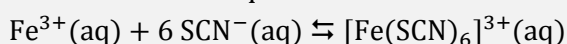
“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Teniendo en cuenta que por tratarse de una combustión, el **proceso es exotérmico**, si disminuye la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se produzca calor y esta aumente, es decir, hacia la formación de CO_2 .

De acuerdo con la ley del equilibrio químico, el valor de la constante de equilibrio solo depende de la temperatura, por lo tanto, **si la temperatura disminuye el valor de la constante K_c aumenta**.

La respuesta correcta es la **b**.

3.280. Si la reacción en equilibrio:

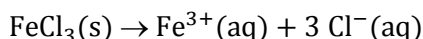


se le adiciona una pequeña cantidad de $\text{FeCl}_3(\text{s})$, ¿qué ocurrirá?:

- El FeCl_3 no se disolverá porque es insoluble.
- El equilibrio se desplazará a la derecha para contrarrestar el exceso de Fe^{3+} añadido.
- El equilibrio no se alterará porque los sólidos no afectan al equilibrio.
- El equilibrio se desplazará a la izquierda porque parte del Fe^{3+} precipitará.

(O.Q.L. Murcia 2016)

El $\text{FeCl}_3(\text{s})$ se disuelve en agua de acuerdo con la siguiente ecuación:



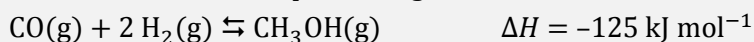
El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si **se añade Fe^{3+}** , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio **se desplaza** en el sentido en el que se consuma esta especie, es decir, **hacia la derecha**.

La respuesta correcta es la **b**.

3.281. El metanol se obtiene por hidrogenación del monóxido de carbono, según:



De esta reacción se puede asegurar que:

- En presencia de un catalizador adecuado el equilibrio se verá desplazado a la derecha.
- Se trata de un equilibrio heterogéneo.
- Aún siendo exotérmica, su velocidad se incrementará al aumentar la temperatura.
- Solo será espontánea a alta temperatura.

(O.Q.L. Murcia 2016)

a) Falso. Un catalizador disminuye la energía de activación tanto de la reacción directa como de la inversa y no tiene ningún efecto sobre el equilibrio.

b) Falso. Se trata de un equilibrio homogéneo en fase gaseosa ya que todas las especies tienen el mismo estado de agregación.

c) **Verdadero**. **La velocidad de una reacción** depende de la constante de velocidad, k , y esta **aumenta con la temperatura** de acuerdo con la expresión de Arrhenius (1889):

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

siendo, k_0 = factor preexponencial y E_A = energía de activación, los llamados parámetros cinéticos de la reacción. No obstante, la velocidad aumenta **independientemente de cual sea el valor de ΔH** .

d) Falso. La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \begin{cases} \Delta G > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso que transcurre con:

- $\Delta H < 0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S < 0$, pasa de más a menos moles de gas

Cuando la temperatura es suficientemente alta, se cumple que $|\Delta H| < |T\Delta S|$, entonces $\Delta G > 0$ y la reacción es no espontánea.

La respuesta correcta es la **c**.

3.282. Para una reacción química reversible, a una determinada temperatura, el cociente de reacción, Q , es superior a K_c , la evolución espontánea de la reacción será:

- a) Hacia la formación de los productos.
- b) Hacia la regeneración de los reactivos.
- c) Se desplazará en un sentido u otro según la estequiometría de la reacción.
- d) Si no cambian las condiciones externas, las concentraciones de reactivos y productos permanecerán inalteradas.

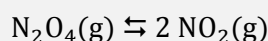
(O.Q.L. Murcia 2016)

El valor del cociente de reacción, Q_c , se calcula con las concentraciones iniciales de las especies implicadas en el equilibrio. Si $Q_c > K_c$, para que se alcance el equilibrio Q_c debe hacerse menor hasta igualarse a K_c . Para ello debe disminuir el numerador y aumentar el denominador, por lo que **la reacción transcurre hacia la regeneración de los reactivos**.

La respuesta correcta es la **b**.

(Cuestión similar a la propuesta en Madrid 2010).

3.283. A 298 K, la disociación del tetraóxido de dinitrógeno:



presenta un incremento de energía de Gibbs de $5,652 \text{ kJ mol}^{-1}$. El valor de la constante de equilibrio es:

- a) 0,102
- b) 2,28
- c) 0,998
- d) 0,794
- e) 0,231

(O.Q.L. País Vasco 2016)

La expresión que relaciona K_p con ΔG° es:

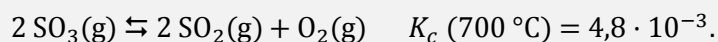
$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

El valor de K_p es:

$$K_p = \exp\left(-\frac{5,652 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 298 \text{ K}}\right) = 0,102$$

La respuesta correcta es la **a**.

3.284. Para el equilibrio:



Si en un determinado instante las concentraciones de las tres sustancias son: $[\text{SO}_3] = 0,60 \text{ M}$, $[\text{SO}_2] = 0,15 \text{ M}$ y $[\text{O}_2] = 0,025 \text{ M}$, ¿cómo evolucionará el sistema?

- Desaparecerá algo más de SO_3 .
- Se formará algo más de SO_3 .
- Desaparecerá algo de SO_2 .
- No se modifican las concentraciones.

(O.Q.L. La Rioja 2016)

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = 4,8 \cdot 10^{-3}$$

Sustituyendo en la expresión anterior los valores de las concentraciones propuestos se obtiene el cociente de reacción, Q_c :

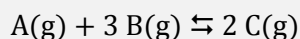
$$Q_c = \frac{0,60^2}{0,10^2 \cdot 0,025} = 1,4 \cdot 10^3$$

Como $Q_c > K_c$ quiere decir que el sistema **no está en equilibrio**.

Para que se alcance el equilibrio es preciso que Q_c se haga menor hasta que se iguale a K_c . Esto se consigue disminuyendo el numerador y aumentando el denominador, por lo tanto, **el sistema debe desplazarse hacia la formación de SO_3** .

La respuesta correcta es la **a**.

3.285. Se introducen 4 mol de A y 8 mol de B en un recipiente vacío de 2 L de capacidad. Cuando se alcanza el equilibrio:



hay 4 mol de C. ¿Cuál es el valor de K_c para dicho equilibrio a la temperatura de trabajo?

- 1
- 4
- 0,25
- 2

(O.Q.L. La Rioja 2016)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	A	B	C
n_{inicial}	4	8	—
$n_{\text{transformado}}$	x	$3x$	—
n_{formado}	—	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$4 - x$	$8 - 3x$	$2x$

En el equilibrio:

$$2x \text{ mol} = 4 \text{ mol} \quad \text{se obtiene} \quad x = 2 \text{ mol}$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{C}]^2}{[\text{A}][\text{B}]^3}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{\left(\frac{4}{2}\right)^2}{\left(\frac{4-2}{2}\right) \cdot \left(\frac{8-(3 \cdot 2)}{2}\right)^3} = 4$$

La respuesta correcta es la **b**.

3.286. Dado el sistema en equilibrio:



¿Cuáles de las proposiciones referidas a la combustión del SO_2 son ciertas?

1. Si se aumenta la presión (a $T = \text{cte}$), se favorece la formación de los productos.
2. Si se eleva la temperatura, se favorece la formación de los reactivos.
3. Si se añade SO_2 al sistema, la concentración de O_2 disminuye.
4. Si se enfría el sistema, se favorece la descomposición de SO_3 .

- a) 1 y 2
- b) 3 y 4
- c) 1, 2 y 3
- d) 1, 3 y 4

(O.Q.L. Valencia 2016)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

1. **Verdadero.** Si se aumenta la presión a T cte., de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema **se desplaza** en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso, **hacia la formación de los productos**.

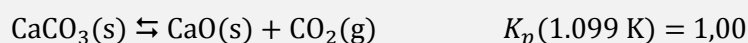
2. **Verdadero.** Si se eleva la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se elimine calor y esta disminuya. Como se trata de una reacción exotérmica el equilibrio **se desplaza hacia la formación de los reactivos**.

3. **Verdadero.** Si se añade SO_2 , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el exceso de reactivo añadido al reaccionar con el otro reactivo, por lo tanto, **se consume O_2** .

4. **Falso.** Si se enfría el sistema y baja la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se produzca calor y esta aumente. Como se trata de una reacción exotérmica el equilibrio **se desplaza hacia la formación de SO_3** .

La respuesta correcta es la **c**.

3.287. El óxido de calcio, muy utilizado en la construcción, puede obtenerse por descomposición térmica del carbonato de calcio:



Se introducen en un recipiente de 1,00 L, en el que se ha hecho el vacío, 2,00 g de CaCO_3 a 1.099 K. ¿Cuánto CaCO_3 quedará una vez se alcance el equilibrio?

- a) 0,00 g
- b) 0,009 g
- c) 0,89 g
- d) 0,011 g

(O.Q.L. Valencia 2016)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y como hay un único componente gaseoso la expresión de K_p es:

$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$

La presión del CO_2 proporciona el número de moles formados de esta sustancia y, de acuerdo con la estequiometría de la reacción, también el número de moles transformados de CaCO_3 . Considerando comportamiento ideal:

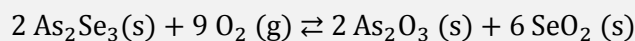
$$x = \frac{1,00 \text{ atm} \cdot 1,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.099 \text{ K}} = 1,11 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2$$

La masa de CaCO_3 una vez alcanzado el equilibrio es:

$$2,00 \text{ g CaCO}_3 - \left(1,11 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{100,1 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} \right) = 0,889 \text{ g CaCO}_3$$

La respuesta correcta es la **c**.

3.288. Para el equilibrio:



la expresión de la constante de equilibrio es:

$$\text{a) } K = \frac{[\text{As}_2\text{O}_3][\text{SeO}_2]}{[\text{As}_2\text{Se}_3][\text{O}_2]}$$

$$\text{b) } K = \frac{[\text{As}_2\text{O}_3]^2 [\text{SeO}_2]^6}{[\text{As}_2\text{Se}_3]^2}$$

$$\text{c) } K = \frac{[\text{As}_2\text{O}_3]^2 [\text{SeO}_2]^6}{[\text{As}_2\text{Se}_3]^2 [\text{O}_2]^9}$$

$$\text{d) } K = \frac{1}{[\text{O}_2]^9}$$

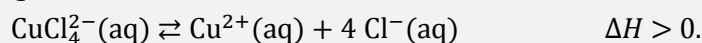
(O.Q.L. Asturias 2016)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante de equilibrio es:

$$K = \frac{1}{[\text{O}_2]^9}$$

La respuesta correcta es la **d**.

3.289. El Cu^{2+} forma un complejo con iones Cl^- de modo que en disolución acuosa se establece el equilibrio siguiente:



Se dispone de 10 mL de disolución que ha alcanzado el equilibrio descrito. Señale como se desplazará el equilibrio si:

	Se añaden gotas de disolución de HCl concentrado	Se añaden 10 mL de agua	Se aumenta la temperatura
a)	Izquierda	Derecha	Derecha
b)	No le afecta	Izquierda	Izquierda
c)	Derecha	Derecha	No le afecta
d)	Izquierda	No le afecta	Derecha

(O.Q.L. Asturias 2016)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

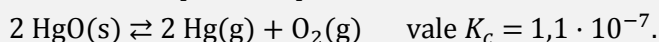
- **La adición de HCl**, ácido fuerte completamente ionizado, supone un aumento de la cantidad de Cl^- . De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio **se desplaza** en el sentido en el que se consume el exceso de reactivo añadido, en este caso, **hacia la izquierda**.
- **La adición de agua** aumenta el volumen del sistema, lo que implica que disminuya la concentración de todas las especies. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que aumente el número de moles de sustancia, en este caso, **hacia la derecha**.

$$K_c = \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{Cl}^-]^4}{[\text{CuCl}_4^{2-}]} = \frac{\left(\frac{n_{\text{Cu}^{2+}}}{V}\right) \left(\frac{n_{\text{Cl}^-}}{V}\right)^4}{\left(\frac{n_{\text{CuCl}_4^{2-}}}{V}\right)} = \frac{(n_{\text{Cu}^{2+}}) (n_{\text{Cl}^-})^4}{n_{\text{CuCl}_4^{2-}}} \cdot \frac{1}{V^4}$$

- **Si se aumenta la temperatura**, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consume calor y descienda esta. Como se trata de una reacción endotérmica **se desplaza hacia la derecha**.

La respuesta correcta es la **a**.

3.290. En un recipiente cerrado de 1,00 L se introducen 2,00 g de $\text{HgO}(\text{s})$, se cierra el recipiente y se calienta a 420 °C, temperatura a la que se descompone en mercurio gas y dióxígeno. La constante de equilibrio a esa temperatura para:



A la vista de estos datos se puede decir:

- No se establece el equilibrio.
- Se establece un equilibrio donde, $[\text{Hg}] = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.
- Se establece un equilibrio donde, $[\text{Hg}] = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.
- Al ser gases, la presión total valdrá: $p_{\text{total}} = 2 p_{\text{Hg}} + p_{\text{O}_2}$.

(O.Q.L. Asturias 2016)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante de equilibrio es:

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

De acuerdo con la estequiometría de la reacción se cumple que:

$$[\text{Hg}] = 2 [\text{O}_2] = 2x$$

Sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio se obtiene:

$$K_c = (2x)^2 \cdot x = 4x^3$$

El valor de la concentración de equilibrio es:

$$1,1 \cdot 10^{-7} = 4x^3 \quad \rightarrow \quad x = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

De donde se obtiene que:

$$[\text{Hg}] = 2 \cdot (3,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}) = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

La respuesta correcta es la **c**.

3.291. Cada una de las mezclas siguientes se coloca en un recipiente cerrado y se deja en reposo. Señale la que puede alcanzar el equilibrio $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

- I. CaCO_3 puro
- II. CaO y una presión de CO_2 mayor que el valor de K_{eq}
- III. Un poco de CaCO_3 y una presión de CO_2 mayor que el valor de K_{eq}
- IV. CaCO_3 y CaO

- a) I y II
- b) II y III
- c) III y IV
- d) I, II y IV

(O.Q.L. Asturias 2016)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y como hay un único componente gaseoso la expresión de K_p es:

$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$

Caso I. El sistema se desplaza hacia la formación de CaO y CO_2 y **se alcanza el equilibrio**.

Caso II. Como $p_{\text{CO}_2} > K_p$, el sistema se desplaza hacia la formación de CaCO_3 y **se alcanza el equilibrio**.

Caso III. Como inicialmente falta CaO es imposible que se alcance el equilibrio.

Caso IV. Como inicialmente falta CO_2 el sistema se desplaza hacia su formación y **se alcanza el equilibrio**.

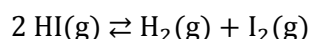
La respuesta correcta es la **d**.

3.292. En un recipiente de 1,000 L de capacidad, una mezcla gaseosa de hidrógeno, yodo y yoduro de hidrógeno en equilibrio contiene 0,0031, 0,0031 y 0,0239 mol L^{-1} , respectivamente. Si se introducen en el mismo recipiente, 0,200 mol de yoduro de hidrógeno, las concentraciones en el equilibrio serán:

	[HI] (M)	[H ₂] (M)	[I ₂] (M)
a)	0,2239	0,0031	0,0031
b)	0,1827	0,0236	0,0236
c)	0,2013	0,0731	0,1031
d)	0,5636	0,0731	0,0731

(O.Q.L. Asturias 2016)

Suponiendo que se trata del equilibrio:



La expresión y el valor de la constante de equilibrio son:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{0,0031 \cdot 0,0031}{0,0239^2} = 0,0168$$

Si a la mezcla anterior se añaden 0,200 mol de HI el equilibrio se desplaza hacia la derecha y la tabla de concentraciones correspondiente al nuevo equilibrio es:

	HI	H ₂	I ₂
c_{inicial}	0,0239 + 0,200	0,0031	0,0031
$c_{\text{transformado}}$	2x	—	—
c_{formado}	—	x	x
$c_{\text{equilibrio}}$	0,2239 - 2x	0,0031 + x	0,0031 + x

Sustituyendo en la expresión de la constante:

$$0,01682 = \frac{(0,0031 + x)^2}{(0,2239 - 2x)^2} \rightarrow x = 0,0206 \text{ M}$$

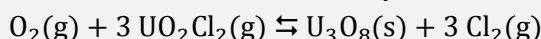
Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = (0,0031 + 0,0206) \text{ M} = 0,0236 \text{ M}$$

$$[\text{HI}] = [0,2239 - 2 \cdot (0,0206)] \text{ M} = 0,1827 \text{ M}$$

La respuesta correcta es la **b**.

3.293. ¿Cuánto vale la relación K_c/K_p , a la temperatura de 723 °C, de la siguiente reacción?



- a) 0,0122
- b) 1,00
- c) 59,4
- d) 81,8

(O.Q.L. Madrid 2016)

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 3 - (3 + 1) = -1$

El valor de la relación K_c/K_p es:

$$\frac{K_c}{K_p} = (RT)^{-\Delta v} = [0,082 \cdot (723 + 273,15)]^{-(-1)} = 82$$

La respuesta correcta es la **d**.

3.294. El pentacloruro de antimonio gaseoso se disocia en un 29,2 % a 182 °C y 1 bar, en tricloruro de antimonio gaseoso y cloro gaseoso. ¿Cuál es la K_c a dicha temperatura?

- a) $1,20 \cdot 10^{-3}$
- b) $2,50 \cdot 10^{-3}$
- c) $5,00 \cdot 10^{-3}$
- d) $7,50 \cdot 10^{-3}$

(O.Q.N. El Escorial 2017)

La ecuación química correspondiente a la reacción de disociación del pentacloruro de antimonio es:



La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	SbCl_5	SbCl_3	Cl_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$		

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{SbCl}_3}) (p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{SbCl}_5})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801) la expresión anterior queda como:

$$K_p = \frac{(p \gamma_{\text{SbCl}_3}) (p \gamma_{\text{Cl}_2})}{(p \gamma_{\text{SbCl}_5})} = p \frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)} \cdot \frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 1,0 \cdot \frac{(0,292)^2}{1 - (0,292)^2} = 9,32 \cdot 10^{-2}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$

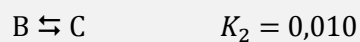
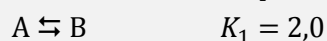
Se obtiene, $K_c = K_p (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

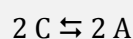
$$K_c = (9,32 \cdot 10^{-2}) \cdot [0,082 \cdot (182 + 273,15)]^{-1} = 2,50 \cdot 10^{-3}$$

La respuesta correcta es la **b**.

3.295. La constante termodinámica, K , para las siguientes reacciones hipotéticas que se encuentran en equilibrio, viene indicada para cada proceso:



¿Cuál es el valor de K para la reacción siguiente?



a) 2.500

b) 50

c) 25

d) $4,0 \cdot 10^{-4}$

(O.Q.N. El Escorial 2017)

La expresión de la constante K de la reacción problema es:

$$K = \frac{(p_A)^2}{(p_C)^2}$$

Las expresiones de las constantes de equilibrio de las reacciones dadas son, respectivamente:

$$K_1 = \frac{p_B}{p_A} = 2,0$$

$$K_2 = \frac{p_C}{p_B} = 0,010$$

Como se observa, el valor de p_B no debe aparecer en la expresión de K y las otras presiones deben aparecer elevadas al cuadrado, por lo tanto, multiplicando $(1/K_2)^2$ por $(1/K_1)^2$, se obtiene:

$$K = \frac{1}{(K_1)^2} \cdot \frac{1}{(K_2)^2} = \frac{(p_A)^2}{(p_B)^2} \cdot \frac{(p_B)^2}{(p_C)^2} = \frac{(p_A)^2}{(p_C)^2}$$

El valor de la constante K es:

$$K = \frac{1}{(2,0)^2} \cdot \frac{1}{(0,010)^2} = 25$$

La respuesta correcta es la **c**.

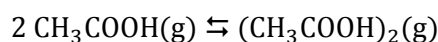
3.296. El ácido etanoico o acético, CH_3COOH , en fase vapor está parcialmente dimerizado (Dímero: molécula compuesta por dos unidades similares o monómeros enlazados). A una presión total de 0,200 atm y 298 K, el ácido etanoico está un 92,0 % dimerizado. ¿Cuál es la energía de Gibbs del proceso?

- a) $-13,0 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b) $-12,3 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c) $-9,5 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d) $-0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$

(Nota. Suponga comportamiento ideal de las moléculas de CH_3COOH y de las del dímero)

(O.Q.N. El Escorial 2017)

El equilibrio correspondiente a la dimerización del CH_3COOH es:



La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de dimerización es:

	CH_3COOH	$(\text{CH}_3\text{COOH})_2$
n_{inicial}	n	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—
n_{formado}	—	$n\alpha/2$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha/2$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha/2 = n(1 - \alpha/2)$	

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{p_{(\text{CH}_3\text{COOH})_2}}{(p_{\text{CH}_3\text{COOH}})^2}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801) la expresión de K_p queda como:

$$K_p = \frac{p \cdot y_{(\text{CH}_3\text{COOH})_2}}{(p \cdot y_{\text{CH}_3\text{COOH}})^2} = \frac{1}{p} \cdot \frac{\frac{n\alpha/2}{n(1 - \alpha/2)}}{\left(\frac{n(1 - \alpha)}{n(1 - \alpha/2)}\right)^2} = \frac{\alpha(1 - \alpha/2)}{2p(1 - \alpha)^2}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{0,920 \cdot \left(1 - \frac{0,920}{2}\right)}{0,200 \cdot (1 - 0,920)^2} = 194$$

La expresión que relaciona ΔG° y la constante de equilibrio K_p es:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G^\circ = -(8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (298 \text{ K}) \cdot \ln(194) = -13,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **a**.

3.297. En una reacción en equilibrio y exotérmica, cuando aumenta la temperatura, se producirá un desplazamiento del equilibrio:

- Hacia la derecha.
- No hay desplazamiento.
- Hacia la izquierda.
- Hacia el menor volumen.

(O.Q.L. Extremadura 2017)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

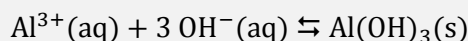
“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Para el equilibrio: $A(g) \rightleftharpoons B(g)$ $\Delta H < 0$

Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y esta descienda. Al tratarse de un proceso exotérmico la reacción se desplaza hacia la formación de los reactivos, es decir, hacia la izquierda.

La respuesta correcta es la c.

3.298. La constante del producto de solubilidad K_s del $Al(OH)_3$ es $2,00 \cdot 10^{-31}$ a 298 K. ¿Cuál es el valor de ΔG° a esa temperatura para la precipitación de $Al(OH)_3$ según la siguiente reacción?



- -175 kJ mol^{-1}
- $-14,7 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $-70,6 \text{ kJ mol}^{-1}$
- 175 kJ mol^{-1}

(O.Q.L. Madrid 2017)

La constante de equilibrio de la reacción de precipitación es:

$$K = \frac{1}{K_s} = \frac{1}{2,00 \cdot 10^{-31}} = 5,00 \cdot 10^{30}$$

La expresión que relaciona ΔG° y la constante de equilibrio K es:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

El valor de ΔG° es:

$$\Delta G^\circ = -(8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (298 \text{ K}) \cdot \ln (5,00 \cdot 10^{30}) = -175 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la b.

(Cuestión similar a la propuesta en Madrid 2012).

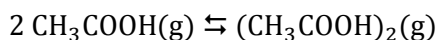
3.299. El proceso de dimerización de una sustancia consiste en la unión de dos moléculas para formar un complejo llamado dímero. Un ejemplo es la dimerización del ácido acético, que se produce parcialmente cuando este está en fase gaseosa.

¿Cuál de estos métodos desplaza el equilibrio de la dimerización del ácido acético hacia el producto?

- Aumentar la presión.
- Disminuir la concentración de ácido acético.
- Disminuir la presión.
- Ninguna de las anteriores.

(O.Q.L. Madrid 2017)

El equilibrio correspondiente a la dimerización del CH_3COOH es:



El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) **Verdadero.** Si se aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso, **hacia la formación del producto (dímero)**.

b) Falso. Si se disminuye la concentración de ácido acético, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que aumente la concentración del mismo, es decir, hacia la formación de ácido acético (reactivo).

c) Falso. Según se ha justificado en el apartado a).

La respuesta correcta es la **a**.

3.300. Considere el siguiente equilibrio en fase gaseosa con constante de equilibrio K_c :



Se colocan n moles de BrCl en un recipiente de volumen V . Al cabo de cierto tiempo se alcanzará el equilibrio. ¿De qué valores dependerá el grado de disociación del BrCl una alcanzado el equilibrio?

a) Depende de n , V y K_c .

b) Depende de n y V .

a) Depende de n y K_c .

a) Depende solo de K_c .

(O.Q.L. Madrid 2017)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	BrCl	Br ₂	Cl ₂
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha/2$	$n\alpha/2$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{Br}_2] [\text{Cl}_2]}{[\text{BrCl}]^2}$$

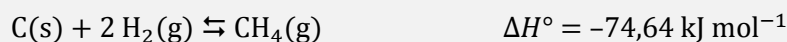
Sustituyendo los valores de la tabla la expresión anterior queda como:

$$K_c = \frac{\frac{n\alpha}{2V} \cdot \frac{n\alpha}{2V}}{\left(\frac{n(1-\alpha)}{V}\right)^2} = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha^2)}$$

Como se puede observar, **el grado de disociación solo depende de K_c** .

La respuesta correcta es la **d**.

3.301. Considere la siguiente reacción química:



El equilibrio se desplazará hacia la formación de metano si se produce:

- Adición de C(s).
- Incremento de la presión de H₂(g).
- Incremento de la presión de CH₄(g).
- Aumento del volumen de reacción.

(O.Q.L. La Rioja 2017)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) Falso. Si se introduce C(s) en el recipiente a *T* constante, el sistema permanece inalterado ya que como se trata de una sustancia sólida no aparece en la expresión de la constante de equilibrio y, por lo tanto, sus variaciones no modifican la concentración de CH₄(g).

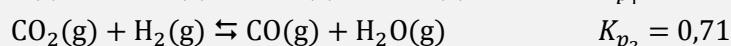
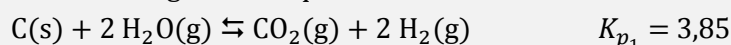
b) **Verdadero.** Si se aumenta la presión de H₂(g), de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se **desplaza** en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia la formación de CH₄(g).

c) Falso. Si se aumenta la presión de CH₄(g), de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia la formación de C(s) y H₂(g).

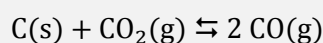
d) Falso. Si se aumenta el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) la presión disminuye. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema **se desplaza** en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso, hacia la formación de C(s) y H₂(g).

La respuesta correcta es la **b**.

3.302. Dados los siguientes equilibrios:



Calcule el valor de la constante K_p para el equilibrio:



- 1,9
- 5,4
- 4,7
- 3,1

(O.Q.L. La Rioja 2017)

La expresión de la constante K_p de la reacción propuesta es:

$$K_c = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}}$$

Las expresiones de las constantes de equilibrio de las reacciones dadas son, respectivamente:

$$K_{p_1} = \frac{(p_{\text{CO}_2}) \cdot (p_{\text{H}_2})^2}{(p_{\text{H}_2\text{O}})^2} = 3,85 \quad K_{p_2} = \frac{(p_{\text{CO}}) \cdot (p_{\text{H}_2\text{O}})}{(p_{\text{CO}_2}) \cdot (p_{\text{H}_2})} = 0,71$$

Elevando K_{p_2} al cuadrado y multiplicando por K_{p_1} se eliminan p_{H_2} y $p_{\text{H}_2\text{O}}$ y se obtiene:

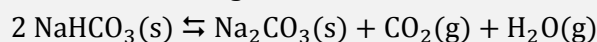
$$K_{p_1} \cdot (K_{p_2})^2 = \frac{(p_{\text{CO}_2}) \cdot (p_{\text{H}_2})^2}{(p_{\text{H}_2\text{O}})^2} \cdot \frac{(p_{\text{CO}})^2 \cdot (p_{\text{H}_2\text{O}})^2}{(p_{\text{CO}_2})^2 \cdot (p_{\text{H}_2})^2} = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}}$$

El valor de la constante de la reacción propuesta es:

$$K_p = K_{p_1} \cdot (K_{p_2})^2 = 3,85 \cdot (0,71)^2 = 1,9$$

La respuesta correcta es la **a**.

3.303. A 400 °C el hidrogenocarbonato de sodio se descompone parcialmente según el equilibrio:



Si tras introducir una cierta cantidad de hidrogenocarbonato de sodio en un recipiente cerrado y calentar a 400 °C, al alcanzarse el equilibrio la presión total es de 0,962 atm, ¿cuál será el valor de K_p a esa temperatura?

- a) 0,231 atm
- b) 0,481 atm
- c) 0,481 atm²
- d) 0,231 atm²

(O.Q.L. La Rioja 2017)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{H}_2\text{O}}) (p_{\text{CO}_2})$$

Según la estequiometría de la reacción, las cantidades y las presiones parciales de CO_2 y H_2O en el equilibrio son iguales; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left. \begin{array}{l} p_{\text{total}} = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} \\ p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} \end{array} \right\} \rightarrow p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{total}}}{2} = \frac{0,962 \text{ atm}}{2} = 0,481 \text{ atm}$$

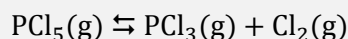
El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (0,481)^2 = 0,231 \text{ atm}^2$$

La respuesta correcta es la **d**.

(En Valencia 1998 y Castilla y León 2013 se pregunta como problema).

3.304. A 250 °C el pentacloruro de fósforo se descompone según el equilibrio:



Teniendo en cuenta que K_c (250 °C) = 0,0440; indique cuál será la concentración de cada una de las especies en equilibrio cuando este se alcanza tras introducir 20,85 g de pentacloruro de fósforo en un recipiente cerrado de 1,00 L y calentarlo a esa temperatura.

- a) $[\text{PCl}_5] = 0,0337 \text{ M}$; $[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,0663 \text{ M}$.
- b) $[\text{PCl}_5] = 0,0954 \text{ M}$; $[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,0135 \text{ M}$.
- c) $[\text{PCl}_5] = 0,0663 \text{ M}$; $[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,0337 \text{ M}$.
- d) $[\text{PCl}_5] = 0,0521 \text{ M}$; $[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,0479 \text{ M}$.

(O.Q.L. La Rioja 2017)

La concentración molar de PCl_5 que se introduce inicialmente en el reactor es:

$$\frac{20,85 \text{ g PCl}_5}{1,00 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol PCl}_5}{208,5 \text{ g PCl}_5} = 0,100 \text{ M}$$

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	PCl ₅	PCl ₃	Cl ₂
c _{inicial}	0,100	—	—
c _{transformado}	x	—	—
c _{formado}	—	x	x
c _{equilibrio}	0,100 - x	x	x

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]}$$

La concentración de sustancia transformada es:

$$0,010 = \frac{x^2}{0,100 - x} \quad \rightarrow \quad x = 0,0479 \text{ M}$$

Las concentraciones de las especies en el equilibrio son:

$$[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,0479 \text{ M} \quad [\text{PCl}_5] = (0,100 - 0,0479) \text{ M} = 0,0521 \text{ M}$$

La respuesta correcta es la **d**.

3.305. Dado el equilibrio químico representado por la ecuación:



y sabiendo que el proceso es endotérmico, para impedir la descomposición del carbonato de calcio en el reactor se debe:

- Elevar la temperatura.
- Reducir el volumen.
- Añadir más óxido de calcio.
- Reducir la presión.

(O.Q.L. Castilla y León 2017)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) Falso. Al elevar la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y esta descienda. Al tratarse de un proceso endotérmico la reacción se desplaza hacia la formación de CaO(s) y CO₂(g), con lo que se favorece la descomposición del CaCO₃(s).

b) **Verdadero.** Al reducir el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) la presión aumenta. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, la reacción se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de CaCO₃(s), con lo que se impide su descomposición.

c) Falso. La especie CaO(s) no aparece en la expresión de la constante por tratarse de una sustancia sólida. Esto quiere decir que el equilibrio no se ve afectado al añadir más cantidad de esta sustancia.

d) Falso. Al reducir la presión del recipiente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta se eleve, es decir, hacia donde aumente el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso hacia la formación de CaO(s) y CO₂(g), con lo que se favorece la descomposición del CaCO₃(s).

La respuesta correcta es la **b**.

3.306. En la síntesis de amoníaco a partir de sus elementos en estado estándar se desprenden 67,2 kJ/mol. El equilibrio se desplazará hacia la formación de amoníaco si:

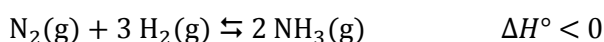
- Se disminuye la temperatura y se aumenta la presión.
- Se aumenta la temperatura a presión constante.
- Se añade un catalizador.
- Se aumentar la presión añadiendo un inerte.

(O.Q.L. Castilla y León 2017)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

En el equilibrio propuesto:



a) **Verdadero.** Al disminuir la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se desprenda calor y esta aumente. Al tratarse de un proceso exotérmico la reacción se desplaza hacia la formación de $\text{NH}_3(\text{g})$.

Al aumentar la presión del recipiente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso hacia la formación de $\text{NH}_3(\text{g})$.

b) Falso. Al aumentar la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el calor aportado y esta descienda. Al tratarse de un proceso exotérmico la reacción se desplaza hacia la formación de $\text{N}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2(\text{g})$.

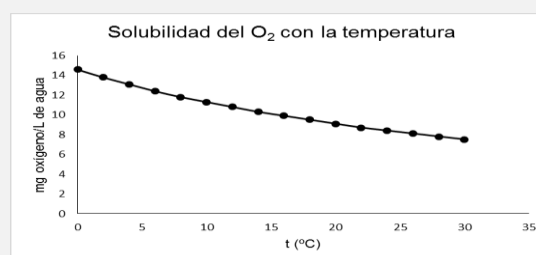
d) Falso. Al añadir un catalizador disminuye la energía de activación tanto de la reacción directa como inversa, por lo tanto aumentan las velocidades en ambos sentidos aunque el equilibrio no se modifica.

d) Falso. Al añadir un gas inerte y producirse un aumento de la presión, quiere decir que la adición se realiza a volumen y temperatura constantes. Este aumento de la presión del sistema por la adición del nuevo componente se produce sin que varíen las presiones parciales del resto de las especies del equilibrio, lo que implica que el valor de la constante de equilibrio no cambie y, por lo tanto, no se produzca ningún desplazamiento del equilibrio.

La respuesta correcta es la a.

3.307. La gráfica adjunta recoge la solubilidad del oxígeno en agua en función de la temperatura. Según eso, el proceso de disolución del O_2 en agua es:

- Exotérmico
- Endotérmico
- Isotérmico
- No se tienen datos para decidirlo.



(O.Q.L. Asturias 2017)

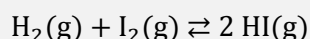
El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Al aumentar la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume calor y esta descienda. Como se observa en la gráfica, **al aumentar la temperatura disminuye la solubilidad**, esto indica que el equilibrio $O_2(g) \rightleftharpoons O_2(aq)$ está desplazado hacia la fase gaseosa, por lo tanto, **la disolución del O_2 en agua es un proceso exotérmico** (consultando la bibliografía, $\Delta H^\circ = -1,8 \text{ kJ mol}^{-1}$).

La solución correcta es la **a**.

3.308. Considérese la reacción:



donde en equilibrio las concentraciones son: $[H_2] = 0,001141 \text{ mol/L}$, $[I_2] = 0,001141 \text{ mol/L}$, y $[HI] = 0,008410 \text{ mol/L}$. La constante de equilibrio será igual a:

- a) -0,006128
- b) 0,006128
- c) 6459,9
- d) 54,3
- e) Ninguna de las anteriores, dado que el cálculo requiere conocer los pesos moleculares.

(O.Q.L. País Vasco 2017)

La expresión de la constante de equilibrio K_c es:

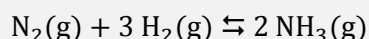
$$K_c = \frac{[H_2] [I_2]}{[HI]^2}$$

El valor de la constante de equilibrio es:

$$K_c = \frac{0,008410^2}{0,001141 \cdot 0,001141} = 54,33$$

La respuesta correcta es la **d**.

3.309. El amoníaco se forma mediante la siguiente reacción exotérmica:



Una vez la reacción ha alcanzado el equilibrio, para desplazar el equilibrio hacia el producto:

- a) Se aumenta la temperatura y la presión.
- b) Se disminuye la temperatura y la presión.
- c) Se aumenta la temperatura y se disminuye la presión.
- d) Se disminuye la temperatura y se aumenta la presión.
- e) Se aumenta la temperatura.

(O.Q.L. País Vasco 2017)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

- **Si se disminuye la temperatura**, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se desprende calor y esta aumente. Al tratarse de un proceso exotérmico la reacción **se desplaza hacia la formación de $NH_3(g)$** .
- **Si se aumenta la presión** del recipiente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema **se desplaza** en el sentido en el que esta descienda, es decir, **hacia** donde disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso hacia **la formación de $NH_3(g)$** .

La respuesta correcta es la **d**.

3.310. En un recipiente se introducen 1,0 mol de A y 2,0 mol de B. Reaccionan hasta alcanzar el equilibrio según la ecuación, $A + 2 B \rightleftharpoons 2 C$. Si en el equilibrio los moles de C son 0,50; ¿cuáles serán los moles de las tres sustancias presentes en el equilibrio?

A (mol)	B (mol)	C (mol)
a) 0,50	0,75	0,50
b) 0,25	0,50	0,50
c) 0,75	1,5	0,50
d) 0,25	0,75	0,50

(O.Q.L. Valencia 2017)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	A	B	C
n_{inicial}	1,0	2,0	—
$n_{\text{transformado}}$	x	$2 x$	—
n_{formado}	—	—	$2 x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$1,0 - x$	$2,0 - x$	$2 x$

La cantidad de sustancia formada es, $2 x = 0,50 \text{ mol C}$, permite calcular las cantidades de reactivos en el equilibrio:

$$(1,0 - 0,25) \text{ mol} = 0,75 \text{ mol A}$$

$$(2,0 - 0,50) \text{ mol} = 1,5 \text{ mol B}$$

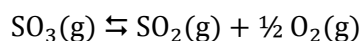
La respuesta correcta es la **c**.

4. PROBLEMAS de EQUILIBRIO QUÍMICO

4.1. A 630 °C y 1,00 atm, la densidad del gas obtenido por vaporización del SO₃ es $9,27 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$. Calcule el grado de disociación del SO₃ en SO₂ y O₂.

(Asturias 1989)

El equilibrio a estudiar es:



La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	SO ₃	SO ₂	O ₂
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha$	$\frac{1}{2} n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$\frac{1}{2} n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + \frac{1}{2} n\alpha = n (1 + \frac{1}{2}\alpha)$		

Cambiando las unidades de la densidad:

$$9,27 \cdot 10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} = 0,927 \text{ g L}^{-1}$$

Considerando comportamiento ideal, la ecuación de estado relaciona la densidad con el grado de disociación de una mezcla gaseosa a determinada presión y temperatura:

$$\left. \begin{array}{l} pV = n (1 + \frac{1}{2}\alpha) RT \\ n = \frac{m}{M} \end{array} \right\} \rightarrow \alpha = 2 \left(\frac{pM}{\rho RT} - 1 \right)$$

El valor del grado de disociación es:

$$\alpha = 2 \cdot \left(\frac{1,00 \text{ atm} \cdot (80,0 \text{ g mol}^{-1})}{(0,927 \text{ g L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (630 + 273,15) \text{ K}} - 1 \right) = 0,331 \rightarrow \alpha = 33,1 \%$$

4.2. En un recipiente de 2,5 L se introducen 12 g de flúor y 23 g de tetrafluoruro de azufre, ambos gaseosos. Al calentar hasta 150 °C se obtiene hexafluoruro de azufre gaseoso. A esta temperatura la constante $K_c = 23$. Calcule:

- Los gramos de las tres especies presentes en el equilibrio.
- El valor de las constantes K_p y K_y a la misma temperatura.

Si la reacción anterior es endotérmica:

- ¿Cómo cambian las constantes al variar la temperatura?
- Si al sistema anterior en el equilibrio se le añaden 2 g de hexafluoruro de azufre, ¿cuáles serán las concentraciones al alcanzarse de nuevo el equilibrio?

(Canarias 1992)

a) El número de moles iniciales de cada especie es:

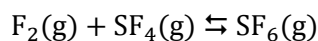
$$12 \text{ g F}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol F}_2}{38,0 \text{ g F}_2} = 0,32 \text{ mol F}_2$$

$$23 \text{ g SF}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol SF}_4}{108,1 \text{ g SF}_4} = 0,21 \text{ mol SF}_4$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	F ₂	SF ₄	SF ₆
<i>n</i> _{inicial}	0,32	0,21	—
<i>n</i> _{transformado}	<i>x</i>	<i>x</i>	—
<i>n</i> _{formado}	—	—	<i>x</i>
<i>n</i> _{equilibrio}	0,32 - <i>x</i>	0,21 - <i>x</i>	<i>x</i>

El equilibrio a estudiar es:



La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{SF}_6]}{[\text{F}_2][\text{SF}_4]}$$

La cantidad de sustancia que se transforma es:

$$23 = \frac{\frac{x}{2,5}}{\left(\frac{0,32-x}{2,5}\right) \cdot \left(\frac{0,21-x}{2,5}\right)} \quad \rightarrow \quad x = 0,13 \text{ mol}$$

El número de moles y la masa de cada gas en el equilibrio son, respectivamente:

$$n_{\text{SF}_6} = 0,13 \text{ mol SF}_6 \quad \rightarrow \quad 0,13 \text{ mol SF}_6 \cdot \frac{146,1 \text{ g SF}_6}{1 \text{ mol SF}_6} = 19 \text{ g SF}_6$$

$$n_{\text{SF}_4} = (0,21 - 0,13) \text{ mol} = 0,080 \text{ mol SF}_4 \quad \rightarrow \quad 0,080 \text{ mol SF}_4 \cdot \frac{108,1 \text{ g SF}_4}{1 \text{ mol SF}_4} = 8,6 \text{ g SF}_4$$

$$n_{\text{F}_2} = (0,32 - 0,13) \text{ mol} = 0,19 \text{ mol F}_2 \quad \rightarrow \quad 0,19 \text{ mol F}_2 \cdot \frac{38,0 \text{ g F}_2}{1 \text{ mol F}_2} = 7,2 \text{ g F}_2$$

b) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 1 - 2 = -1$

Se obtiene, $K_p = K_c (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 23 \cdot [0,082 \cdot (150 + 273,15)]^{-1} = 0,66$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{p_{\text{SF}_6}}{(p_{\text{SF}_4})(p_{\text{F}_2})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801) la expresión anterior queda como:

$$K_p = \frac{(p \cdot y_{\text{SF}_6})}{(p \cdot y_{\text{SF}_4})(p \cdot y_{\text{F}_2})} = \frac{1}{p} \cdot \frac{y_{\text{SF}_6}}{y_{\text{SF}_4} \cdot y_{\text{F}_2}} = \frac{1}{p} \cdot K_y$$

El número de moles de gas en el equilibrio es:

$$n_t = (0,13 + 0,080 + 0,19) \text{ mol} = 0,40 \text{ mol}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión que ejerce la mezcla gaseosa en el equilibrio es:

$$p = \frac{0,40 \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (150 + 273,15) \text{ K}}{2,5 \text{ L}} = 5,6 \text{ atm}$$

El valor de la constante K_y es:

$$K_y = 5,6 \cdot 0,66 = 3,7$$

c) La ecuación de van't Hoff (1884) permite estudiar la variación de la constante K_p con la temperatura:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Considerando que $\Delta H > 0$ (proceso endotérmico) y si:

$$T_2 > T_1 \rightarrow \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

Entonces se cumple que:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} > 0 \rightarrow K_{p_2} > K_{p_1} \text{ en un proceso endotérmico, si } T \text{ aumenta, } K_p \text{ aumenta.}$$

d) Si a la mezcla en equilibrio anterior se le añaden 2,0 g de SF_6 , de acuerdo con el principio de Le Châtelier (1884), el sistema se desplaza el sentido en el que se consuma SF_6 añadido, es decir, hacia la formación de SF_4 y F_2 :

$$(19 + 2,0) \text{ g SF}_6 \cdot \frac{1 \text{ mol SF}_6}{146,1 \text{ g SF}_6} = 0,14 \text{ mol SF}_6$$

La tabla de moles correspondiente al nuevo equilibrio es:

	F_2	SF_4	SF_6
n_{inicial}	0,18	0,080	0,14
$n_{\text{transformado}}$	—	—	x
n_{formado}	x	x	—
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,18 + x$	$0,080 + x$	$0,14 - x$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c :

$$23 = \frac{(0,14 - x)}{(0,18 + x) \cdot (0,080 + x)} \cdot 2,5 \rightarrow x = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Las concentraciones de todas las en el equilibrio son, respectivamente:

$$[\text{SF}_6] = \frac{(0,14 - 2,2 \cdot 10^{-3}) \text{ mol}}{2,5 \text{ L}} = 0,055 \text{ M}$$

$$[\text{SF}_4] = \frac{(0,18 + 2,2 \cdot 10^{-3}) \text{ mol}}{2,5 \text{ L}} = 0,073 \text{ M}$$

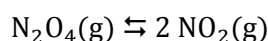
$$[\text{F}_2] = \frac{(0,080 + 2,2 \cdot 10^{-3}) \text{ mol}}{2,5 \text{ L}} = 0,033 \text{ M}$$

4.3. La constante de equilibrio, K_p , para la descomposición del tetraóxido de dinitrógeno en dióxido de nitrógeno es 0,672 a 45 °C. En un recipiente de 2,50 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, se inyectan 4,00 g de tetraóxido de dinitrógeno, y se calienta a 45 °C. Calcule una vez que se ha alcanzado el equilibrio:

- Presión que se alcanza en el interior del recipiente.
- Composición volumétrica de la mezcla.
- Densidad.

(Asturias 1994)

El equilibrio correspondiente a la disociación del N_2O_4 viene dado por la siguiente ecuación:



La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_c = K_p (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 0,672 \cdot [0,082 \cdot (45 + 273,15)]^{-1} = 2,58 \cdot 10^{-2}$$

El número de moles iniciales de N_2O_4 es:

$$4,00 \text{ g } N_2O_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } N_2O_4}{92,0 \text{ g } N_2O_4} = 4,35 \cdot 10^{-2} \text{ mol } N_2O_4$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	N_2O_4	NO_2
n_{inicial}	$4,35 \cdot 10^{-2}$	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—
n_{formado}	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$4,35 \cdot 10^{-2} - x$	$2x$
n_{total}	$4,35 \cdot 10^{-2} + x$	

La expresión de la constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

El número de moles transformados en el equilibrio es:

$$2,58 \cdot 10^{-2} = \frac{\left(\frac{2x}{2,5}\right)^2}{\frac{(4,35 \cdot 10^{-2} - x)}{2,5}} \rightarrow x = 1,96 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

El número de moles en el equilibrio es:

$$n_t = (4,35 \cdot 10^{-2} + 1,96 \cdot 10^{-2}) \text{ mol} = 6,31 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión en el equilibrio es:

$$p = \frac{(6,31 \cdot 10^{-2} \text{ mol}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (45 + 273,15) \text{ K}}{2,50 \text{ L}} = 0,658 \text{ atm}$$

b) El número de moles de cada especie en el equilibrio es:

$$n_{\text{NO}_2} = 2 \cdot (1,96 \cdot 10^{-2}) \text{ mol NO}_2 = 3,92 \cdot 10^{-2} \text{ mol NO}_2$$

$$n_{\text{N}_2\text{O}_4} = (4,35 \cdot 10^{-2} - 1,96 \cdot 10^{-2}) \text{ mol N}_2\text{O}_4 = 2,39 \cdot 10^{-2} \text{ mol N}_2\text{O}_4$$

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), por tratarse de una mezcla gaseosa, la composición molar coincide con la composición volumétrica:

$$\frac{3,92 \cdot 10^{-2} \text{ mol NO}_2}{6,31 \cdot 10^{-2} \text{ mol mezcla}} \cdot 100 = 62,1 \% \text{ NO}_2$$

$$\frac{2,39 \cdot 10^{-2} \text{ mol N}_2\text{O}_4}{6,31 \cdot 10^{-2} \text{ mol mezcla}} \cdot 100 = 37,9 \% \text{ N}_2\text{O}_4$$

c) La densidad de la mezcla gaseosa en equilibrio es:

$$\rho = \frac{\left(3,92 \cdot 10^{-2} \text{ mol NO}_2 \cdot \frac{46,0 \text{ g NO}_2}{1 \text{ mol NO}_2}\right) + \left(2,39 \cdot 10^{-2} \text{ mol N}_2\text{O}_4 \cdot \frac{92,0 \text{ g N}_2\text{O}_4}{1 \text{ mol N}_2\text{O}_4}\right)}{2,50 \text{ L mezcla}} = 1,60 \text{ g L}^{-1}$$

4.4. En la reacción de disociación del pentacloruro de fósforo, K_c a 250 °C es $9,00 \cdot 10^{-3}$ y $\Delta H^\circ = 92,5 \text{ kJ}$.

a) Calcule K_p a esa temperatura.

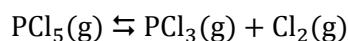
b) Se introducen en un recipiente de 3,00 L, previamente vacío, 20,0 g de pentacloruro de fósforo y 25,0 g de cada uno de los productos y se calientan a 250 °C, calcule las concentraciones y presiones parciales en el equilibrio.

c) Cuando la mezcla en equilibrio se comunica el recipiente con otro de igual volumen, ¿en qué sentido evolucionará el sistema?

d) Cuando de nuevo se haya alcanzado el equilibrio, se calienta el recipiente hasta 2.500 °C, ¿en qué sentido evolucionará el sistema? ¿Variará la constante de equilibrio?

(Asturias 1995)

El equilibrio correspondiente a la disociación del PCl_5 es:



a) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_p = K_c (RT)$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 9,00 \cdot 10^{-3} \cdot [0,082 \cdot (250 + 273,15)] = 0,386$$

b) Las concentraciones iniciales de todas las especies son:

$$[\text{PCl}_5]_0 = \frac{20,0 \text{ g PCl}_5}{3,00 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol PCl}_5}{208,5 \text{ g PCl}_5} = 0,0320 \text{ M}$$

$$[\text{PCl}_3]_0 = \frac{20,0 \text{ g PCl}_3}{3,00 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol PCl}_3}{137,5 \text{ g PCl}_3} = 0,0606 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}_2]_0 = \frac{20,0 \text{ g Cl}_2}{3,00 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{71,0 \text{ g Cl}_2} = 0,117 \text{ M}$$

Al estar presentes inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción Q_c para saber el sentido en el que evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[\text{PCl}_3]_0 [\text{Cl}_2]_0}{[\text{PCl}_5]_0} = \frac{0,0606 \cdot 0,1174}{0,0320} = 0,222$$

Como $Q_c > K_c$ el sistema evoluciona en el sentido en el $Q_c = K_c$. Para que esto ocurra debe disminuir el numerador de Q_c y aumentar su denominador, por lo tanto, **el sistema se desplaza hacia la formación de PCl_5 .**

La tabla de concentraciones del equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
c_{inicial}	0,0320	0,0606	0,117
$c_{\text{transformado}}$	—	x	x
c_{formado}	x	—	—
$c_{\text{equilibrio}}$	$0,0320 + x$	$0,0606 - x$	$0,117 - x$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]}$$

Sustituyendo se obtiene el valor de x :

$$9,00 \cdot 10^{-3} = \frac{(0,0606 - x) \cdot (0,117 - x)}{(0,0320 + x)} \rightarrow x = 0,0497 \text{ M}$$

Las concentraciones en el equilibrio son, respectivamente:

$$[\text{PCl}_5] = (0,0320 + 0,0497) \text{ M} = 0,0817 \text{ M}$$

$$[\text{PCl}_3] = (0,0606 - 0,0497) \text{ M} = 0,0109 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}_2] = (0,117 - 0,0497) \text{ M} = 0,0673 \text{ M}$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son, respectivamente:

$$p_{\text{PCl}_5} = (0,0817 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (250 + 273,15) \text{ K} = 3,50 \text{ atm}$$

$$p_{\text{PCl}_3} = (0,0109 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (250 + 273,15) \text{ K} = 0,467 \text{ atm}$$

$$p_{\text{Cl}_2} = (0,0673 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (250 + 273,15) \text{ K} = 2,90 \text{ atm}$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si se **duplica el volumen** a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) la presión se hace la mitad. Si disminuye la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema **se desplaza** en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso, **hacia la formación de PCl_3 y Cl_2 .**

d) Si se **incrementa la temperatura**, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y disminuya esta. Como se trata de **un proceso endotérmico**, **se desplaza hacia la formación de PCl_3 y Cl_2 .**

La ecuación de van't Hoff (1884) permite estudiar la variación de la constante K_p con la temperatura:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Considerando que $\Delta H > 0$ (proceso endotérmico) y si:

$$T_2 > T_1 \rightarrow \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

Entonces se cumple que:

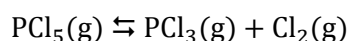
$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} > 0 \rightarrow K_{p_2} > K_{p_1} \text{ en un proceso endotérmico, si } T \text{ aumenta, } K_p \text{ aumenta.}$$

4.5. En un recipiente de 1,0 L, en el que previamente se ha hecho vacío, se introduce 0,013 mol de PCl_5 gaseoso y se calienta a 250°C . A esa temperatura se produce la descomposición en PCl_3 y Cl_2 gaseosos y cuando se alcanza el equilibrio la presión en el interior del recipiente es de 1,0 atm. Calcule:

- a) La presión parcial del Cl_2 .
b) El valor de las constantes K_c y K_p a esa temperatura.

(Canarias 1995)

a) El equilibrio a estudiar es:



La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	0,013	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,013 - x$	x	x
n_{total}	$(0,013 - x) + x + x = (0,013 + x)$		

La presión en el equilibrio permite calcular el valor del número de moles transformados. Considerando comportamiento ideal:

$$(0,013 + x) \text{ mol} = \frac{1,0 \text{ atm} \cdot 1,0 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (250 + 273,15) \text{ K}} \rightarrow x = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La estequiometría de la reacción permite escribir:

$$p_{\text{Cl}_2} = p_{\text{PCl}_3}$$

El valor de la presión del Cl_2 es:

$$p_{\text{Cl}_2} = p_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ atm} \cdot \frac{8,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{(0,013 + 8,3 \cdot 10^{-3}) \text{ mol}} = 0,39 \text{ atm}$$

b) De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión del PCl_5 es:

$$p_{\text{PCl}_5} + p_{\text{PCl}_3} + p_{\text{Cl}_2} = 1,0 \text{ atm} \rightarrow p_{\text{PCl}_5} = 0,22 \text{ atm}$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{PCl}_3}) (p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{PCl}_5})}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{0,39 \cdot 0,39}{0,22} = 0,69$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_c = K_p (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 0,69 \cdot [0,082 \cdot (250 + 273,15)]^{-1} = 0,015$$

4.6. El bromuro de amonio es un sólido cristalino que se descompone en un proceso endotérmico dando amoniaco y bromuro de hidrógeno gaseosos. En un recipiente en el que se ha alcanzado el equilibrio anterior, explique si la presión del HBr(g) y la cantidad de $\text{NH}_4\text{Br(s)}$ aumentan, disminuyen o no se modifican si:

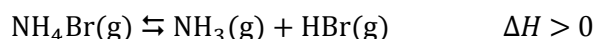
a) Se introduce $\text{NH}_3(\text{g})$ en el recipiente.

b) Se duplica el volumen del recipiente.

Deduzca si la constante de equilibrio a 400°C será mayor, igual o menor que a 25°C .

(Canarias 1995)

El equilibrio a estudiar es:



El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) **Si se añade NH_3** , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que consume esta sustancia, reaccionando con HBr, hacia la formación de NH_4Br . Por lo tanto, **la presión del HBr disminuye y la cantidad de NH_4Br aumenta**.

b) **Si se duplica el volumen** a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662), la presión se hace la mitad. Si disminuye la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso, hacia la formación de NH_3 y HBr. Por lo tanto, **la presión del HBr aumenta y la cantidad de NH_4Br disminuye**.

La ecuación de van't Hoff (1884) permite estudiar la variación de la constante K_p con la temperatura:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

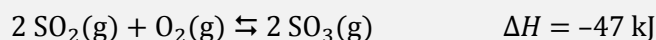
Considerando que $\Delta H > 0$ (proceso endotérmico) y si:

$$T_2 > T_1 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

Entonces se cumple que:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} > 0 \rightarrow K_{p_2} > K_{p_1} \text{ en un proceso endotérmico, si } T \text{ aumenta, } K_p \text{ aumenta.}$$

4.7. Dado el siguiente equilibrio:



Indique cómo afecta al equilibrio:

- Una disminución de la presión
- Un aumento de la temperatura
- Una adición de O_2

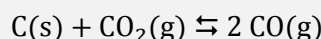
(Canarias 1996) (Canarias 2000)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

- Si se disminuye la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso, **hacia la formación de SO_2 y O_2** .
- Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y esta disminuya. Como se trata de un proceso exotérmico, **se desplaza hacia la formación de SO_2 y O_2** .
- Si se añade O_2 , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema **se desplaza** en el sentido en el que consuma esta sustancia, reaccionando con SO_2 , **hacia la formación de SO_3** .

4.8. A temperaturas elevadas el carbono y el dióxido de carbono reaccionan según la ecuación química en equilibrio:



El carbonato de calcio también se descompone a temperaturas elevadas de acuerdo con la ecuación química:



A 1.000 K, la constante de equilibrio K_p para la primera reacción vale 1,72 atm, mientras que para la segunda, $K_c = 0,00600 \text{ mol L}^{-1}$.

En un recipiente se introducen cantidades suficientes de carbono y de carbonato de calcio, ambos sólidos, se cierra herméticamente y se calienta hasta 1.000 K. Calcule, una vez establecido el equilibrio, las presiones parciales de cada uno de los gases presentes en el recipiente, la presión total a la que está sometido este, y las concentraciones de todas las especies gaseosas.

(Dato. El volumen ocupado por la mezcla en equilibrio es de 10,0 L)

(Murcia 1997)

Considerando que en el equilibrio existen x mol de CO e y mol CO_2 , y que existe comportamiento ideal, las constantes de equilibrio de la primera y segunda reacción, K_{p_1} y K_{c_2} son, respectivamente:

$$K_{p_1} = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}} \quad K_{c_2} = [\text{CO}_2]$$

Considerando comportamiento ideal, ambas constantes se pueden escribir en función de x e y :

$$K_{p_1} = \frac{\left(\frac{xRT}{V}\right)^2}{\frac{yRT}{V}} = \frac{x^2}{y} \cdot \frac{RT}{V} = 1,72 \quad K_{c_2} = \frac{y}{V} = 0,00600$$

teniendo en cuenta que $V = 10,0 \text{ L}$, a partir de K_{c_2} se obtiene el valor de $y = 6,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2$.

Sustituyendo este valor en la ecuación de K_{p_1} se obtiene el valor de x :

$$x = \sqrt{\frac{1,72 V}{RT}} y = \sqrt{\frac{1,72 \text{ atm} \cdot 10,0 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}}} \cdot (6,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}) = 0,112 \text{ mol CO}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{CO}} = \frac{0,112 \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}}{10,0 \text{ L}} = 0,920 \text{ atm}$$

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{6,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}}{10,0 \text{ L}} = 0,492 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_t = (0,920 + 0,492) \text{ atm} = 1,41 \text{ atm}$$

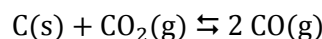
Considerando comportamiento ideal, las concentraciones de las especies gaseosas se calculan a partir de las correspondientes presiones parciales:

$$[\text{CO}] = \frac{0,920 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}} = 1,12 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{CO}_2] = \frac{0,492 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}} = 6,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Otra forma de resolver el problema pero sin utilizar el volumen es:

si las cantidades de CaCO_3 y C son suficientes, se formará CO_2 para mantener este equilibrio de disociación del CaCO_3 y conseguir que se alcance el siguiente:



La constante de equilibrio para la segunda reacción, K_{p_2} , es:

$$K_{p_2} = p_{\text{CO}_2}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_p = K_c (RT)$

El valor de K_{p_2} es:

$$K_{p_2} = 0,00600 \cdot (0,082 \cdot 1.000) = 0,492$$

La presión parcial del CO_2 :

$$p_{\text{CO}_2} = K_{p_2} = 0,492 \text{ atm}$$

La constante de equilibrio de la primera reacción, K_{p_1} , es:

$$K_{p_1} = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}}$$

Combinando las expresiones de K_{p_1} y K_{p_2} se obtiene presión del CO:

$$p_{\text{CO}} = \sqrt{K_{p_1} \cdot K_{p_2}}$$

El valor de la presión del CO es:

$$p_{\text{CO}} = \sqrt{0,492 \cdot 1,72} = 0,920 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_t = (0,920 + 0,492) \text{ atm} = 1,41 \text{ atm}$$

4.9. En un recipiente de 1,00 L de capacidad se introducen 6,00 g de PCl_5 sólido. Se hace el vacío, se cierra el recipiente y se calienta a 250 °C. A esta temperatura, el PCl_5 sólido pasa al estado de vapor y se disocia parcialmente dando Cl_2 y PCl_3 , ambos en estado gaseoso.

Si la presión equilibrio es de 2,078 atm, calcule el grado de disociación del pentacloruro de fósforo y el valor de las constantes K_p y K_c a esa temperatura.

Para dicha descomposición $\Delta H = 87,9 \text{ kJ}$. ¿Cómo se espera que sea la disociación a 480 K, mayor o menor? Explique el efecto sobre la distribución de especies en el equilibrio si:

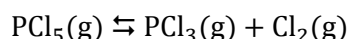
- Se aumenta la presión.
- Se aumenta la concentración de cloro.
- Existe una mayor concentración de pentacloruro de fósforo.
- Existe la presencia de un catalizador.
- Si se quisiera disminuir el grado de disociación del pentacloruro de fósforo, manteniendo la temperatura constante, ¿cómo lo haría? ¿Variaría la constante de equilibrio?

(Canarias 1997) (País Vasco 2009) (Granada 2012)

El número de moles iniciales de PCl_5 es:

$$n = 6,00 \text{ g PCl}_5 \cdot \frac{1 \text{ mol PCl}_5}{208,5 \text{ g PCl}_5} = 0,0288 \text{ mol PCl}_5$$

El equilibrio a estudiar es:



La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$		

La presión de la mezcla en equilibrio permite calcular el valor del grado de disociación. Considerando comportamiento ideal:

$$0,0288 \cdot (1 + \alpha) \text{ mol} = \frac{2,078 \text{ atm} \cdot 1,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (250 + 273,15) \text{ K}} \rightarrow \alpha = 0,682 \rightarrow 68,2 \%$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{PCl}_3}) (p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{PCl}_5})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801) la expresión anterior queda como:

$$K_p = \frac{(p \cdot y_{\text{PCl}_3}) (p \cdot y_{\text{Cl}_2})}{(p \cdot y_{\text{PCl}_5})} = p \frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)} \cdot \frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor de la constante K_p a 250 °C es:

$$K_p = 2,078 \cdot \frac{(0,682)^2}{1 - (0,682)^2} = 1,81$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_c = K_p (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c a 250 °C es:

$$K_c = (1,81) \cdot [0,082 \cdot (250 + 273,15)]^{-1} = 4,22 \cdot 10^{-2}$$

La ecuación de van't Hoff (1884) permite estudiar la variación de la constante K_p con la temperatura:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Considerando que $\Delta H > 0$ (proceso endotérmico) y si:

$$T_2 > T_1 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

Entonces se cumple que:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} > 0 \quad \rightarrow \quad K_{p_2} > K_{p_1} \quad \text{en un proceso endotérmico, si } T \text{ disminuye, } K_p \text{ disminuye.}$$

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) Si se aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de PCl_5 . Por lo tanto, las cantidades de PCl_3 y Cl_2 disminuyen y la de PCl_5 aumenta.

b) Si se aumenta la concentración de Cl_2 , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que consume esta sustancia, reaccionando con PCl_3 , hacia la formación de PCl_5 . Por lo tanto, las cantidades de PCl_3 y Cl_2 disminuyen y la de PCl_5 aumenta.

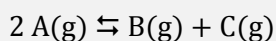
c) Si existe mayor concentración de PCl_5 , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que consume esta sustancia, hacia la formación de PCl_3 y Cl_2 . Por lo tanto, las cantidades de PCl_3 y Cl_2 aumentan y la de PCl_5 disminuye.

d) Si se añade un catalizador, el equilibrio permanece inalterado ya que el catalizador disminuye la energía de activación de las reacciones directa e inversa modificando únicamente el tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio. Por lo tanto, las cantidades de PCl_3 , Cl_2 y PCl_5 permanecen constantes.

e) Si se quiere disminuir el grado de disociación manteniendo constante la temperatura, es preciso aumentar la presión en el interior del recipiente, ya que, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de PCl_5 , disminuyendo así el valor de α . En estas circunstancias, el valor de la constante de equilibrio no cambia, ya que la temperatura se mantiene constante.

(En País Vasco 2009 se cambia la temperatura, se pide calcular K_c y se añade el apartado e).

4.10. Con respecto al siguiente equilibrio en fase gaseosa:



Comente las siguientes afirmaciones indicando de forma razonada si le parecen correctas o no corrigiéndolas en su caso:

- El número de moles de C aumenta disminuyendo el volumen del recipiente que contiene la mezcla gaseosa en equilibrio.
- El número de moles de B y C aumenta si el equilibrio se establece en presencia de un catalizador.
- El número de moles de B aumenta si se adiciona una nueva cantidad de C a la mezcla en equilibrio.

(Canarias 1998)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) **Incorrecto.** Si se aumenta el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662), la presión disminuye. Si disminuye la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso, como existe igual número de moles de gas en ambos lados de la reacción, el equilibrio no se desplaza en ningún sentido.

La frase correcta sería:

“El número de moles de C no cambia disminuyendo el volumen del recipiente que contiene la mezcla gaseosa en equilibrio”.

b) **Incorrecto.** Si se añade un catalizador, el equilibrio permanece inalterado ya que el catalizador disminuye la energía de activación de las reacciones directa e inversa modificando únicamente el tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio, por lo tanto, las cantidades de A, B y C permanecen constantes.

La frase correcta sería:

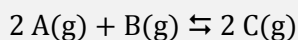
“El número de moles de B y C no cambia si el citado equilibrio se establece en presencia de un catalizador”.

c) **Incorrecto.** Si se añade C, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que consume esta sustancia reaccionando con B, hacia la formación de A.

La frase correcta sería:

“El número de moles de B disminuye si se adiciona una nueva cantidad de C a la mezcla en equilibrio”.

4.11. En un recipiente de 5,0 litros de capacidad se introducen 0,10 mol de una sustancia A, 0,10 mol de otra sustancia B y 0,10 mol de otra C. El sistema alcanza el equilibrio a la temperatura de 500 K, de acuerdo a la ecuación química:



siendo entonces la presión en el recipiente de 2,38 atm.

Se sabe que K_c está comprendida entre 100 y 150.

Con estos datos:

- Razone en qué sentido evolucionará la reacción hasta que alcance el equilibrio.
- Calcule las concentraciones de cada especie en el equilibrio.
- Determine el valor exacto de K_c .
- ¿Cuál será la presión parcial de cada uno de los gases en el equilibrio?
- Calcule el valor de K_p .

(Murcia 1998) (Asturias 2010)

a) Al estar presentes inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción Q_c para saber el sentido en el que evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[C]_0^2}{[A]_0^2 [B]_0} = \frac{\left(\frac{0,1}{5}\right)^2}{\left(\frac{0,1}{5}\right)^2 \cdot \left(\frac{0,1}{5}\right)} = 50$$

Como $Q_c < K_c$, el sistema reacción evoluciona en el sentido en el $Q_c = K_c$. Para que esto ocurra debe aumentar el numerador de Q_c y disminuir su denominador, por lo tanto, **se desplaza hacia la formación de C**.

b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	A	B	C
n_{inicial}	0,10	0,10	0,10
$n_{\text{transformado}}$	2x	x	—
n_{formado}	—	—	2x
$n_{\text{equilibrio}}$	0,10 - 2x	0,10 - x	0,10 + 2x
n_{total}	(0,10 - 2x) + (0,10 - x) + (0,10 + 2x) = (0,30 - x)		

Considerando comportamiento ideal, la presión en el equilibrio permite calcular el valor del número de moles transformados:

$$(0,30 - x) = \frac{2,38 \text{ atm} \cdot 5,0 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 500 \text{ K}} \rightarrow x = 0,010 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[A] = \frac{(0,10 - 2x)}{V} = \frac{(0,10 - 2 \cdot 0,010) \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0,016 \text{ M}$$

$$[B] = \frac{(0,10 - x)}{V} = \frac{(0,10 - 0,010) \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0,018 \text{ M}$$

$$[C] = \frac{(0,10 + 2x)}{V} = \frac{(0,10 + 2 \cdot 0,010) \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0,024 \text{ M}$$

c) La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[C]^2}{[A]^2 [B]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{(0,024)^2}{(0,016)^2 \cdot 0,018} = 1,3 \cdot 10^2$$

d) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_A = (0,016 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 500 \text{ K} = 0,66 \text{ atm}$$

$$p_B = (0,018 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 500 \text{ K} = 0,74 \text{ atm}$$

$$p_C = (0,024 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 500 \text{ K} = 0,98 \text{ atm}$$

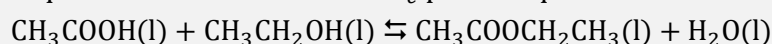
e) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_C)^2}{(p_A)^2 (p_B)}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(0,98)^2}{(0,66)^2 \cdot 0,74} = 3,0$$

4.12. Se quiere calcular la constante K_c para el equilibrio:



Para ello, se mezclan 6,0 mL de etanol absoluto con 4,0 mL de ácido acético glacial, añadiéndose a dicha mezcla 10 mL de ácido clorhídrico 3,00 M, que actúa como catalizador. Se deja que se alcance el equilibrio y se valoran (con NaOH y fenolftaleína como indicador) 5,0 mL de la disolución, gastándose 24,2 mL de hidróxido de sodio 0,90 M. Calcule el valor de la constante de equilibrio con los siguientes datos:

Densidades (g cm^{-3}): etanol = 0,79; ácido acético = 1,05.

Masa de 10 mL de HCl 3,00 M = 10,4 g.

Volumen total de la disolución en equilibrio = 19 cm^3 . (Los volúmenes no son aditivos).

Puesto que el ácido clorhídrico actúa como catalizador, se recupera intacto en la mezcla en equilibrio. Así, al valorar con NaOH, se valora tanto el ácido acético como el ácido clorhídrico de la mezcla en equilibrio.

(Valencia 1998)

Las concentraciones molares de las dos especies iniciales son:

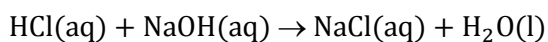
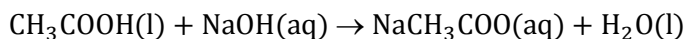
$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{4,0 \text{ mL CH}_3\text{COOH}}{19 \text{ mL mezcla}} \cdot \frac{1,05 \text{ g CH}_3\text{COOH}}{1 \text{ mL CH}_3\text{COOH}} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{COOH}}{60,0 \text{ g CH}_3\text{COOH}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL mezcla}}{1 \text{ L mezcla}} = 3,7 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = \frac{6,0 \text{ mL CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}{19 \text{ mL mezcla}} \cdot \frac{0,79 \text{ g CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}{1 \text{ mL CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}{46,0 \text{ g CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL mezcla}}{1 \text{ L mezcla}} = 5,4 \text{ M}$$

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	CH_3COOH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	H_2O
c_{inicial}	3,7	5,4	—	—
$c_{\text{transformado}}$	x	x	—	—
c_{formado}	—	—	x	x
$c_{\text{equilibrio}}$	$3,7 - x$	$5,4 - x$	x	x

Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones de neutralización de los dos ácidos con NaOH son, respectivamente:



La mezcla en el equilibrio contendrá todo el HCl, que no se consume por actuar como catalizador, y el CH_3COOH que ha quedado sin reaccionar.

La cantidad de HCl que se neutraliza es:

$$10 \text{ mL HCl } 3,00 \text{ M} \cdot \frac{3,00 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mL HCl } 3,00 \text{ M}} = 30 \text{ mmol HCl}$$

La cantidad total de NaOH empleada en la neutralización de todo el ácido presente en el equilibrio son:

$$19 \text{ mL mezcla} \cdot \frac{24,2 \text{ mL NaOH } 0,90 \text{ M}}{5,0 \text{ mL mezcla}} \cdot \frac{0,90 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mL NaOH } 0,90 \text{ M}} = 83 \text{ mmol NaOH}$$

La cantidad de NaOH que se neutraliza con HCl es:

$$30 \text{ mmol HCl} \cdot \frac{1 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mmol HCl}} = 30 \text{ mmol NaOH}$$

Relacionando la cantidad de NaOH restante con el CH_3COOH que se neutraliza se obtiene la cantidad de este que ha quedado sin reaccionar al alcanzarse el equilibrio:

$$(83 - 30) \text{ mmol NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mmol CH}_3\text{COOH}}{1 \text{ mmol NaOH}} = 53 \text{ mmol CH}_3\text{COOH}$$

La concentración de CH_3COOH en el equilibrio es:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{53 \text{ mmol CH}_3\text{COOH}}{19 \text{ mL mezcla}} = 2,8 \text{ M}$$

Este valor permite calcular la concentración molar correspondiente a la cantidad transformada, x :

$$(3,7 - x) \text{ M} = 2,8 \text{ M} \quad \longrightarrow \quad x = 0,90 \text{ M}$$

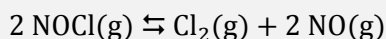
La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{x^2}{2,8 \cdot (5,4 - x)} = \frac{(0,90)^2}{2,8 \cdot (5,4 - 0,90)} = 0,064$$

4.13. En un recipiente a 227 °C, en el que se ha hecho previamente el vacío, se introduce cloruro de nitrosilo, NOCl, y se deja que se alcance el equilibrio. La presión total en el equilibrio es 1,50 atm. Si la cantidad de Cl₂ en la mezcla es el 10,8 % en volumen, calcule la constante de equilibrio para el proceso:



(Valencia 1998)

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), para una mezcla gaseosa la composición volumétrica coincide con la composición molar. Si la mezcla en equilibrio contiene un 10,8 % en volumen (moles) de Cl₂, de acuerdo con la estequiometría de la reacción la cantidad de NO presente en el equilibrio es el doble, es decir, 21,6 % en moles. El resto de la mezcla gaseosa en equilibrio, 67,6 %, corresponde al NOCl.

A partir de la composición molar se obtienen las correspondientes fracciones molares que permiten calcular las respectivas presiones parciales:

$$10,8 \% \text{ Cl}_2 \rightarrow y_{\text{Cl}_2} = 0,108$$

$$21,6 \% \text{ NO} \rightarrow y_{\text{NO}} = 0,216$$

$$67,6 \% \text{ NOCl} \rightarrow y_{\text{NOCl}} = 0,676$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_{\text{Cl}_2} = p y_{\text{Cl}_2} = 1,50 \text{ atm} \cdot 0,108 = 0,162 \text{ atm}$$

$$p_{\text{NO}} = p y_{\text{NO}} = 1,50 \text{ atm} \cdot 0,216 = 0,324 \text{ atm}$$

$$p_{\text{NOCl}} = p y_{\text{NOCl}} = 1,50 \text{ atm} \cdot 0,676 = 1,01 \text{ atm}$$

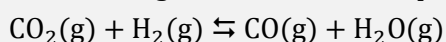
La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{Cl}_2}) (p_{\text{NO}})^2}{(p_{\text{NOCl}})^2}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{0,162 \cdot (0,324)^2}{(1,01)^2} = 1,67 \cdot 10^{-2}$$

4.14. Se tiene el siguiente sistema en equilibrio:



Si se comprime la mezcla a temperatura constante, la cantidad de CO(g) en el sistema ¿aumentará, disminuirá o no se modificará? Razone la respuesta.

(Valencia 1998)

El Principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”,

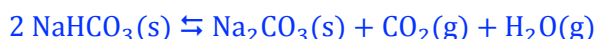
Si se aumenta la presión a temperatura constante, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, como existe igual número de moles de gas en ambos lados de la reacción el sistema permanece inalterado y **no se modifica la cantidad de CO(g)**.

4.15. En un laboratorio puede obtenerse carbonato de sodio (sosa Solvay) por descomposición de hidrogenocarbonato de sodio sólido. En el proceso se desprenden dióxido de carbono y vapor de agua. Si en un matraz de 2,00 L de capacidad, sin aire, se introduce hidrogenocarbonato de sodio seco, se calienta hasta 100 °C y la presión total del sistema en equilibrio es de 0,962 atm.

- Escriba la reacción de descomposición térmica del hidrogenocarbonato de sodio.
- Determine el valor de la constante de equilibrio K_p .
- Calcule la cantidad de hidrogenocarbonato de sodio descompuesto.
- Calcule la cantidad de carbonato de sodio obtenido.
- El carbonato de sodio anhidro obtenido se puede disolver en agua y cristalizarlo. Si el rendimiento fuera del 80,0 % determine la cantidad de carbonato de sodio decahidrato que podría obtenerse.

(Valencia 1998) (Castilla y León 2013)

a) A 100 °C se alcanza el equilibrio:



b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	CO ₂	H ₂ O
n_{inicial}	n	—	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$2x$	—	—	—
n_{formado}	—	x	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - 2x$	x	x	x

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{H}_2\text{O}}) (p_{\text{CO}_2})$$

Según la estequiometría de la reacción, las cantidades y las presiones parciales de CO₂ y H₂O en el equilibrio son iguales; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left. \begin{array}{l} p_{\text{total}} = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} \\ p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} \end{array} \right\} \rightarrow p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{total}}}{2} = \frac{0,962 \text{ atm}}{2} = 0,481 \text{ atm}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (0,481)^2 = 0,231$$

c) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de CO₂ formados:

$$x = \frac{0,481 \text{ atm} \cdot 2,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (100 + 273,15) \text{ K}} = 0,0315 \text{ mol CO}_2$$

Relacionando CO₂ con NaHCO₃:

$$0,0315 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{2 \text{ mol NaHCO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{84,0 \text{ g NaHCO}_3}{1 \text{ mol NaHCO}_3} = 5,28 \text{ g NaHCO}_3$$

d) Relacionando CO₂ con Na₂CO₃:

$$0,0315 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{106,0 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} = 3,34 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$$

e) Relacionando sal anhidra con sal hidratada:

$$3,34 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{106,0 \text{ g Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} = 0,0315 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$$

Considerando un rendimiento del 80,0 % la cantidad que cristaliza es:

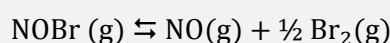
$$0,0315 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{80,0 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}(\text{real})}{100 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}(\text{teórico})} = 0,0252 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$$

La masa correspondiente es:

$$0,0252 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{286,0 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = 7,21 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$$

(En el problema propuesto en Valencia 1998 solo se preguntan los apartados b y c).

4.16. Al calentar el NOBr, se disocia según la ecuación:



Cuando se introducen 1,79 g de NOBr en un recipiente de 1,00 L y se calienta a 100 °C, la presión en el equilibrio es de 0,657 atm. Calcule:

- Presiones parciales de los tres gases en el equilibrio.
- Constante K_p a esa temperatura.
- Grado de disociación del NOBr.

(Canarias 1998)

a-c) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	NOBr	NO	Br ₂
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha$	$\frac{1}{2} n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$\frac{1}{2} n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + \frac{1}{2} n\alpha = n(1 + \frac{1}{2}\alpha)$		

El número de moles iniciales NOBr es:

$$n = 1,79 \text{ g NOBr} \cdot \frac{1 \text{ mol NOBr}}{208,5 \text{ g NOBr}} = 0,0163 \text{ mol NOBr}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión en el equilibrio permite calcular el valor del grado de disociación:

$$0,0163 (1 + \frac{1}{2}\alpha) \text{ mol} = \frac{0,657 \text{ atm} \cdot 1,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (100 + 273,15) \text{ K}} \rightarrow \alpha = 0,636 \rightarrow 63,6 \%$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p y_i$$

Los valores de las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{NOBr}} = p \frac{n(1 - \alpha)}{n(1 + \frac{1}{2}\alpha)} = 0,657 \text{ atm} \cdot \frac{(1 - 0,636)}{(1 + \frac{1}{2} \cdot 0,636)} = 0,181 \text{ atm}$$

$$p_{\text{NO}} = p \frac{n\alpha}{n(1 + \frac{1}{2}\alpha)} = 0,657 \text{ atm} \cdot \frac{0,636}{(1 + \frac{1}{2} \cdot 0,636)} = 0,317 \text{ atm}$$

$$p_{\text{Br}_2} = p \frac{\frac{1}{2}n\alpha}{n(1 + \frac{1}{2}\alpha)} = 0,657 \text{ atm} \cdot \frac{\frac{1}{2} \cdot 0,636}{(1 + \frac{1}{2} \cdot 0,636)} = 0,159 \text{ atm}$$

b) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}}) (p_{\text{Br}_2})^{1/2}}{(p_{\text{NOBr}})}$$

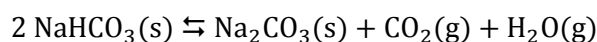
El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{0,317 \cdot (0,159)^{1/2}}{0,181} = 0,699$$

4.17. En un recipiente vacío se introduce una cantidad de hidrogenocarbonato de sodio (bicarbonato de sodio). Se cierra herméticamente el recipiente y se calienta hasta que la temperatura se estabiliza en 120 °C, en ese momento la presión interior alcanza los 1.720 mmHg. ¿Qué proceso químico tiene lugar en el interior del recipiente? ¿Cuál será su constante de equilibrio, referida a la presión?

(Galicia 1999)

A 120 °C se alcanza el equilibrio:



La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	CO ₂	H ₂ O
n_{inicial}	n	—	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$2x$	—	—	—
n_{formado}	—	x	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - 2x$	x	x	x

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{H}_2\text{O}}) (p_{\text{CO}_2})$$

Según la estequiometría de la reacción, las cantidades y las presiones parciales de CO₂ y H₂O en el equilibrio son iguales; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

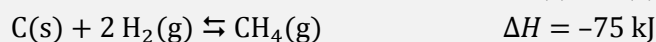
$$\left. \begin{array}{l} p_{\text{total}} = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} \\ p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} \end{array} \right\} \rightarrow p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{total}}}{2} = \frac{1.720 \text{ mmHg}}{2} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 1,13 \text{ atm}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (1,13)^2 = 1,28$$

(Problema similar al propuesto en Valencia 1998).

4.18. Se dispone de un recipiente que contiene C(s), H₂(g) y CH₄(g) en equilibrio según:



Indique si la concentración de metano aumentará, disminuirá o permanecerá constante si:

- Aumenta la temperatura.
- Disminuye la temperatura.
- Aumenta la presión a *T* constante.
- Se introduce C(s) en el recipiente a *T* constante.
- Se elimina parte del H₂(g) presente a *T* constante.

Indique cómo se modificará la constante de equilibrio si:

- Aumenta la temperatura.
- Aumenta la presión.
- Se elimina metano del recipiente.
- Se introduce H₂(g) en el recipiente.

(Valencia 1999)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

La expresión de la constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_4]}{[\text{H}_2]^2}$$

a-f) Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor añadido y esta descienda. Como se trata de un proceso exotérmico se desplaza hacia la formación de C(s) y H₂(g), por lo que disminuyen la concentración de CH₄(g) y el valor de la constante de equilibrio.

b) Si se disminuye la temperatura, la concentración de CH₄(g), ya que se trata del caso opuesto al apartado a).

c-g) Si se aumenta la presión a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, la formación de CH₄(g), por lo que aumentan la concentración de CH₄(g) y el valor de la constante de equilibrio.

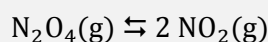
d) Si se introduce C(s) en el recipiente a *T* constante, el sistema permanece inalterado ya que como se trata de una sustancia sólida no aparece en la expresión de la constante de equilibrio y, por lo tanto, sus variaciones no modifican la concentración de CH₄(g) ni el valor de la constante de equilibrio.

e) Si se elimina H₂(g) a *T* constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se reponga el H₂(g) extraído, es decir, hacia la formación de esta sustancia, por lo que disminuye la concentración de CH₄(g) y no se modifica el valor de la constante de equilibrio.

h) Si se elimina CH₄(g) del recipiente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se recupere el CH₄(g) eliminado, es decir, hacia la formación de esta sustancia, por lo que aumentan la concentración de CH₄(g) y el valor de la constante de equilibrio.

i) Si se introduce H₂(g) en el recipiente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el H₂(g) añadido, es decir, hacia la formación de CH₄(g), por lo que aumentan la concentración de CH₄(g) y el valor de la constante de equilibrio.

4.19. En un recipiente vacío de 0,400 L se introducen 1,15 g de N_2O_4 . Cuando se alcanza el equilibrio:



a 100 °C, la presión en el interior del recipiente es de 1.300 mmHg. Calcule el valor de las constantes K_p y K_c y el porcentaje de moles de N_2O_4 que ha reaccionado al alcanzarse el equilibrio a esa temperatura.

a) Si en un recipiente de 1,00 L se introducen 1,00 mol de N_2O_4 y 1,00 mol de NO_2 a 100 °C, calcule la composición de la mezcla en equilibrio (en moles).

b) Calcule el grado de disociación del N_2O_4 así como los moles de N_2O_4 que se han de introducir en un recipiente vacío de 1,00 L a 100 °C para que al alcanzarse el equilibrio la presión total sea de 3,00 atm.

(Valencia 1999)

El número de moles de N_2O_4 que se introducen inicialmente en el recipiente es:

$$1,15 \text{ g } N_2O_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } N_2O_4}{92,0 \text{ g } N_2O_4} = 0,0125 \text{ mol } N_2O_4$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	N_2O_4	NO_2
n_{inicial}	0,0125	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—
n_{formado}	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,0125 - x$	$2x$
n_{total}	$(0,0125 - x) + 2x = (0,0125 + x)$	

Considerando comportamiento ideal, la presión en el equilibrio permite calcular la cantidad de N_2O_4 transformado:

$$(0,0125 + x) \text{ mol} = \frac{1.300 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \cdot 0,400 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (100 + 273,15) \text{ K}} \rightarrow x = 9,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

El porcentaje en moles de N_2O_4 transformado es:

$$\frac{9,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol } N_2O_4 \text{ (transformado)}}{0,0125 \text{ mol } N_2O_4 \text{ (inicial)}} \cdot 100 = 79,2 \%$$

Las concentraciones de las especies en el equilibrio son:

$$[N_2O_4] = \frac{(0,0125 - 9,90 \cdot 10^{-3}) \text{ mol}}{0,400 \text{ L}} = 6,50 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[NO_2] = \frac{2 \cdot (9,9 \cdot 10^{-3}) \text{ mol}}{0,400 \text{ L}} = 4,95 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{(4,95 \cdot 10^{-2})^2}{6,50 \cdot 10^{-3}} = 0,377$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_p = K_c (RT)$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 0,377 \cdot [0,082 \cdot (100 + 273,15)] = 11,5$$

a) Al estar presentes inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción Q_c para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[\text{NO}_2]_0^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_0} = \frac{(1,00/1,00)^2}{(1,00/1,00)} = 1$$

Como se observa, $Q_c > K_c$, por lo que para que se alcance el equilibrio Q_c debe hacerse menor, disminuyendo el numerador y aumentando el denominador, por lo que **el sistema se desplaza hacia la izquierda**. La tabla de moles en el equilibrio es:

	N_2O_4	NO_2
n_{inicial}	1,00	1,00
$n_{\text{transformado}}$	—	$2x$
n_{formado}	x	—
$n_{\text{equilibrio}}$	$1,00 + x$	$1,00 - 2x$

Teniendo en cuenta que el volumen es de 1,00 L y sustituyendo en la expresión de la constante K_c :

$$\frac{(1,00 - 2x)^2}{1,00 + x} = 0,377 \quad \rightarrow \quad x = 0,168 \text{ mol}$$

La composición de la mezcla en equilibrio es:

$$n_{\text{N}_2\text{O}_4} = (1,00 + 0,168) \text{ mol} = 1,17 \text{ mol N}_2\text{O}_4$$

$$n_{\text{NO}_2} = (1,00 - 2 \cdot 0,168) \text{ mol} = 0,664 \text{ mol NO}_2$$

b) La tabla de moles en función del grado de disociación y del número de moles iniciales es:

	N_2O_4	NO_2
n_{inicial}	n	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—
n_{formado}	—	$2n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$2n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + 2n\alpha = n(1 + \alpha)$	

De acuerdo con la ley de Dalton las presiones parciales (1801):

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = p \cdot y_{\text{N}_2\text{O}_4} = p \frac{n(1 - \alpha)}{n(1 + \alpha)} = p \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$$

$$p_{\text{NO}_2} = p \cdot y_{\text{NO}_2} = p \frac{2n\alpha}{n(1 + \alpha)} = p \frac{2\alpha}{1 + \alpha}$$

Sustituyendo las presiones parciales en la expresión de la constante K_p se obtiene:

$$K_p = \frac{p^2 \frac{(2\alpha)^2}{(1+\alpha)^2}}{p \left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \right)} = p \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor del grado de disociación es:

$$11,5 = 3,0 \cdot \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \quad \rightarrow \quad \alpha = 0,70 \rightarrow 70 \%$$

Considerando comportamiento ideal, la expresión de la ecuación de estado viene dada por la expresión:

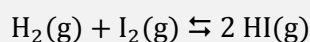
$$pV = n(1 + \alpha)RT$$

El número de moles de N_2O_4 necesarios para conseguir los valores la presión y de α propuestos es:

$$n = \frac{3,0 \text{ atm} \cdot 1,00 \text{ L}}{(1 + 0,70) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (100 + 273,15) \text{ K}} = 0,058 \text{ mol } N_2O_4$$

4.20. Conteste verdadero o falso a las siguientes afirmaciones, justificando la respuesta:

a) En un recipiente de 1 L existen 2 mol de $H_2(g)$ y 1 mol de $I_2(g)$. El recipiente se calienta hasta una temperatura de equilibrio. Si la constante de equilibrio es $K = 4$ para:



la reacción se desplazará de izquierda a derecha.

b) Para la misma reacción, la misma temperatura y la misma K , si inicialmente hay 2 mol de $H_2(g)$, 1 mol de $I_2(g)$ y 2 mol de $HI(g)$ la reacción se desplazará de derecha a izquierda.

c) En las condiciones de b) se desplazará de izquierda a derecha.

d) Si inicialmente hay 35,4 mol de $H_2(g)$ y 0,075 mol de $HI(g)$ la reacción se desplazará de derecha a izquierda.

e) Si inicialmente hay 0,5 mol de $H_2(g)$, 0,5 mol de $I_2(g)$ y 0,5 mol de $HI(g)$ la reacción se desplazará de izquierda a derecha.

(Valencia 1999)

a) **Verdadero.** Ya que como solo existen inicialmente las especies de la izquierda y en el equilibrio deben estar presentes todas las especies gaseosas, **la reacción se desplaza de izquierda a derecha** hacia la formación de HI que es la especie que falta.

b) **Falso.** Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción Q para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio. Teniendo en cuenta que, en este caso, el volumen no afecta al valor de la constante K :

$$Q = \frac{[HI]_0^2}{[H_2]_0 [I_2]_0} = \frac{2^2}{2 \cdot 1} = 2$$

Como se observa $Q < K$, y para que se alcance el equilibrio Q debe hacerse mayor, aumentando el numerador y disminuyendo el denominador, por lo tanto, **la reacción se desplaza de izquierda a derecha.**

c) **Verdadero.** Se trata del caso opuesto al anterior.

d) **Verdadero.** Ya que como solo existen inicialmente las especies H_2 y HI y en el equilibrio deben estar presentes todas las especies gaseosas, **la reacción se desplaza de derecha a izquierda** hacia la formación de I_2 que es la especie que falta.

e) **Verdadero.** Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción Q para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio. Teniendo en cuenta que, en este caso, el volumen no afecta al valor de la constante K :

$$Q = \frac{0,5^2}{0,5 \cdot 0,5} = 1$$

Como se observa $Q < K$, se trata de la misma situación que la propuesta en el apartado b), por lo tanto, **la reacción se desplaza de izquierda a derecha.**

4.21. El etileno, C_2H_4 , se prepara industrialmente mediante la descomposición térmica del etano:



A 1.000 K, la reacción está caracterizada por una constante de equilibrio, $K_c = 2,5$; y un cambio de entalpía, $\Delta H = 147 \text{ kJ mol}^{-1}$. Si inicialmente, un reactor de 5,0 L de volumen contiene 40 g de C_2H_6 . Calcule:

- La presión en el interior del reactor una vez que se alcance el equilibrio.
- Si una vez alcanzado el equilibrio, se añaden 25 g de $H_2(g)$, ¿cuál será la nueva presión una vez que se alcance el equilibrio nuevamente?
- ¿Cómo afectará la expansión isoterma de la mezcla en equilibrio a las concentraciones finales de reactivos y productos?

(Valencia 1999)

a) El número de moles de C_2H_6 que se introducen inicialmente en el reactor es:

$$40 \text{ g } C_2H_6 \cdot \frac{1 \text{ mol } C_2H_6}{30,0 \text{ g } C_2H_6} = 1,3 \text{ mol } C_2H_6$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	C_2H_6	C_2H_4	H_2
n_{inicial}	1,3	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$1,3 - x$	x	x
n_{total}	$(1,3 - x) + x + x = (1,3 + x)$		

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[C_2H_4][H_2]}{[C_2H_6]} = \frac{\left(\frac{n_{C_2H_4}}{V}\right) \left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{C_2H_6}}{V}\right)} = \frac{(n_{C_2H_4})(n_{H_2})}{(n_{C_2H_6})V}$$

Sustituyendo se obtiene que el número de moles transformados es:

$$2,5 = \frac{x^2}{5 \cdot (1,3 - x)} \quad \rightarrow \quad x = 1,2 \text{ mol}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión total de la mezcla es:

$$p = \frac{(1,3 + 1,2) \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}}{5 \text{ L}} = 41 \text{ atm}$$

b) Al añadir H_2 al sistema en equilibrio, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el H_2 añadido, es decir hacia la formación de C_2H_6 .

El número de moles de H_2 añadido es:

$$25 \text{ g } H_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2}{2,0 \text{ g } H_2} = 12,5 \text{ mol } H_2$$

Teniendo en cuenta que el sistema en equilibrio contenía 1,3 mol de C_2H_6 y que se han añadido al reactor 12,5 mol de H_2 la nueva tabla de moles es:

	C_2H_6	C_2H_4	H_2
$n_{inicial}$	1,3	—	12,5
$n_{transformado}$	x	—	—
$n_{formado}$	—	x	x
$n_{equilibrio}$	$1,3 - x$	x	$12,5 + x$
n_{total}	$(1,3 - x) + x + (12,5 + x) = (13,8 + x)$		

Procediendo de igual forma que en el apartado anterior:

$$2,5 = \frac{x \cdot (12,5 + x)}{5 \cdot (1,3 - x)} \rightarrow x = 0,63 \text{ mol}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión total de la mezcla es:

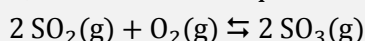
$$p = \frac{(13,8 + 0,63) \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1\,000 \text{ K}}{5 \text{ L}} = 2,3 \cdot 10^2 \text{ atm}$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Al realizar en el sistema una expansión isoterma, según la ley de Boyle-Mariotte (1662), se produce una disminución de la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta suba, es decir, hacia donde aumente el número de moles de gas presentes en el equilibrio, en este caso, hacia la formación de C_2H_4 y H_2 .

4.22. En un recipiente de 10 litros se introducen 2,0 mol de SO_2 y 1,0 mol de O_2 . Se calienta el sistema hasta 1.000 K, alcanzándose el equilibrio:



Por análisis volumétrico de la mezcla se determinó que el 63 % era SO_3 . Calcule:

- La composición de la mezcla gaseosa a 1.000 K.
- La presión parcial de cada gas en la mezcla en equilibrio.
- Los valores de K_p y K_c a dicha temperatura.

(Murcia 1999) (Cantabria 2014)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	SO_2	O_2	SO_3
$n_{inicial}$	2,0	1,0	—
$n_{transformado}$	$2x$	x	—
$n_{formado}$	—	—	$2x$
$n_{equilibrio}$	$2 - 2x$	$1 - x$	$2x$
n_{total}	$(2 - 2x) + (1 - x) + 2x = (3 - x)$		

Sabiendo que en el equilibrio el 63 % de la mezcla es SO_3 se puede determinar el valor de x :

$$\frac{2x}{3 - x} = \frac{63 \text{ mol } SO_3 \text{ (formado)}}{100 \text{ mol } SO_3 \text{ (total)}} \rightarrow x = 0,72 \text{ mol}$$

La composición de la mezcla en el equilibrio es:

$$n_{\text{SO}_3} = 2 \cdot (0,72 \text{ mol}) = 1,4 \text{ mol SO}_3$$

$$n_{\text{SO}_2} = (1 - 2 \cdot 0,72 \text{ mol}) = 0,56 \text{ mol SO}_2$$

$$n_{\text{O}_2} = (1 - 0,72 \text{ mol}) = 0,28 \text{ mol O}_2$$

b) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales son:

$$p_{\text{SO}_3} = \frac{1,4 \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 11,5 \text{ atm}$$

$$p_{\text{SO}_2} = \frac{0,56 \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 4,6 \text{ atm}$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{0,28 \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 2,3 \text{ atm}$$

c) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{SO}_3})^2}{(p_{\text{SO}_2})^2 (p_{\text{O}_2})}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(11,5)^2}{(4,6)^2 \cdot 2,3} = 2,7$$

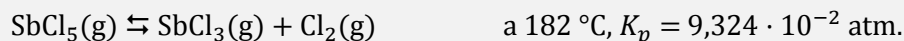
La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{\left(\frac{1,4}{10}\right)^2}{\left(\frac{0,56}{10}\right)^2 \cdot \left(\frac{0,28}{10}\right)} = 2,2 \cdot 10^2$$

4.23. Para la reacción:



En un recipiente de 0,400 L se introducen 0,200 mol de SbCl_5 y su temperatura se eleva a 182 °C hasta que se establece el equilibrio. Una vez establecido este, calcule:

- La concentración de las especies presentes.
- La presión de la mezcla gaseosa.

(Extremadura 1999)

a) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_c = K_p (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = (9,324 \cdot 10^{-2}) \cdot [0,082 \cdot (182 + 273,15)]^{-1} = 2,50 \cdot 10^{-3}$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	SbCl ₅	SbCl ₃	Cl ₂
n_{inicial}	0,200	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,200 - x$	x	x

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{SbCl}_3] [\text{Cl}_2]}{[\text{SbCl}_5]}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante se obtiene el valor de x :

$$2,50 \cdot 10^{-3} = \frac{\frac{x}{0,400} \cdot \frac{x}{0,400}}{\frac{0,200 - x}{0,400}} \rightarrow x = 1,37 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{SbCl}_3] = [\text{Cl}_2] = \frac{1,37 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{0,400 \text{ L}} = 0,0343 \text{ M}$$

$$[\text{SbCl}_5] = \frac{(0,20 - 1,37 \cdot 10^{-2}) \text{ mol}}{0,400 \text{ L}} = 0,466 \text{ M}$$

b) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales son:

$$p_{\text{SbCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = (0,0343 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (182 + 273,15) \text{ K} = 1,28 \text{ atm}$$

$$p_{\text{SbCl}_5} = (0,466 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (182 + 273,15) \text{ K} = 17,4 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_t = (1,28 + 1,28 + 17,4) \text{ atm} = 20,0 \text{ atm}$$

4.24. La formación de tetraóxido de dinitrógeno gas se explica mediante la formulación de dos equilibrios consecutivos:

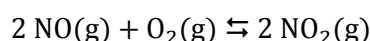
a) Monóxido de nitrógeno gas más oxígeno molecular gas para dar dióxido de nitrógeno gas, cuya constante de equilibrio es $K_{p_1} = 5 \cdot 10^{-13}$ a una temperatura de 700 K.

b) Dióxido de nitrógeno gas para dar tetraóxido de dinitrógeno gas, cuya constante de equilibrio es $K_{p_2} = 1,82 \cdot 10^{-5}$ a una temperatura de 700 K.

¿Qué relación guardan las constantes de equilibrio de las reacciones anteriores con la constante de equilibrio que las engloba?

(Galicia 2000)

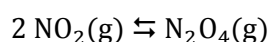
El primer equilibrio es:



La expresión de la constante de equilibrio en función de las presiones es:

$$K_{p_1} = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{(p_{\text{NO}})^2 (p_{\text{O}_2})} = 5 \cdot 10^{-13}$$

El segundo equilibrio es:



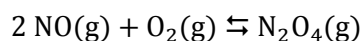
La expresión de la constante de equilibrio en función de las presiones es:

$$K_{p_2} = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(p_{\text{NO}_2})^2} = 1,82 \cdot 10^{-5}$$

Como se observa, el término p_{NO_2} es el único que es común en ambas constantes, por lo tanto, despejándolo en K_{p_1} y K_{p_2} e igualando se obtiene:

$$\left. \begin{array}{l} (p_{\text{NO}_2})^2 = K_{p_1} (p_{\text{NO}})^2 (p_{\text{O}_2}) \\ (p_{\text{NO}_2})^2 = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{K_{p_2}} \end{array} \right\} \rightarrow K_{p_1} \cdot K_{p_2} = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(p_{\text{NO}})^2 (p_{\text{O}_2})} = K_p$$

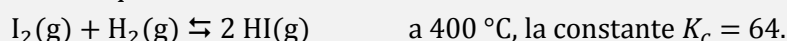
Esta constante de equilibrio corresponde a la reacción global:



El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (5 \cdot 10^{-13}) \cdot (1,82 \cdot 10^{-5}) = 9,1 \cdot 10^{-18}$$

4.25. Para el equilibrio:



Calcule los gramos de HI que se formarán cuando en un recipiente cerrado, se mezclen 2,0 mol de I_2 con 2,0 mol de H_2 y se deje que se alcance el equilibrio a esa temperatura.

(Canarias 2000)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	I_2	H_2	HI
n_{inicial}	2,0	2,0	—
$n_{\text{transformado}}$	x	x	—
n_{formado}	—	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$2,0 - x$	$2,0 - x$	$2x$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2] [\text{H}_2]}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante y teniendo en cuenta que el volumen no afecta a la misma:

$$64 = \frac{(2x)^2}{(2,0 - x)^2} \rightarrow 2x = 3,2 \text{ mol HI}$$

La masa de HI que se forma es:

$$3,2 \text{ mol HI} \cdot \frac{127,9 \text{ g HI}}{1 \text{ mol HI}} = 4,1 \cdot 10^2 \text{ g HI}$$

4.26. A temperaturas elevadas el pentafluoruro de bromo, BrF_5 , se descompone rápidamente de acuerdo a la ecuación química:



En un recipiente de 10,0 L, herméticamente cerrado, se inyectaron 0,100 mol del pentafluoruro y se dejó que el sistema alcanzase el equilibrio calentándolo hasta 1.500 K. Si en el equilibrio la presión de los gases encerrados en el recipiente era de 2,12 atm, calcule:

- El número total de moles gaseosos existentes en el equilibrio.
- El número de moles de cada gas.
- Las presiones parciales correspondientes a cada gas.
- Los valores de K_c y K_p a la citada temperatura.

(Murcia 2000) (Cantabria 2015)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	BrF_5	Br_2	F_2
n_{inicial}	0,100	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$2x$	—	—
n_{formado}	—	x	$5x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,100 - 2x$	x	$5x$
n_{total}	$(0,100 - 2x) + x + 5x = (0,100 + 4x)$		

La presión en el equilibrio permite calcular el valor del número de moles transformados. Considerando comportamiento ideal:

$$(0,100 + 4x) = \frac{2,12 \text{ atm} \cdot 10,0 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.500 \text{ K}} \rightarrow x = 0,0181 \text{ mol}$$

El número de moles en el equilibrio es:

$$n_{\text{total}} = (0,100 + 4 \cdot 0,0181) \text{ mol} = \mathbf{0,172 \text{ mol}}$$

b) La composición de la mezcla en el equilibrio es:

$$n_{\text{BrF}_5} = (0,100 - 2 \cdot 0,018) \text{ mol} = \mathbf{0,0638 \text{ mol BrF}_5}$$

$$n_{\text{Br}_2} = \mathbf{0,0181 \text{ mol Br}_2}$$

$$n_{\text{F}_2} = (5 \cdot 0,0181) \text{ mol} = \mathbf{0,0905 \text{ mol F}_2}$$

c) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales son:

$$p_{\text{BrF}_5} = \frac{0,0638 \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.500 \text{ K}}{10,0 \text{ L}} = \mathbf{0,785 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{Br}_2} = \frac{0,0181 \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.500 \text{ K}}{10,0 \text{ L}} = \mathbf{0,223 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{F}_2} = \frac{0,0905 \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.500 \text{ K}}{10,0 \text{ L}} = \mathbf{1,11 \text{ atm}}$$

d) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{F}_2})^5 (p_{\text{Br}_2})}{(p_{\text{BrF}_5})^2}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(1,11)^5 \cdot 0,223}{(0,785)^2} = 0,610$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{F}_2]^5 [\text{Br}_2]}{[\text{BrF}_5]^2}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{\left(\frac{0,0905}{10}\right)^5 \cdot \frac{0,0181}{10}}{\left(\frac{0,0638}{10}\right)^2} = 2,70 \cdot 10^{-9}$$

4.27. Cuando se calienta cloruro de amonio sólido en un recipiente cerrado a 275 °C, se descompone según la reacción:



Cuando se alcanza el equilibrio, la presión total en el interior del recipiente es de 0,180 atm. Calcule las cantidades de NH_4Cl , HCl y NH_3 cuando se alcanza el equilibrio en los siguientes casos:

- En un recipiente de 10,0 L se introducen 10,0 g de NH_4Cl y se calienta a 275 °C.
- En un recipiente de 10,0 L se introducen 10,0 g de NH_4Cl , 10,0 g de HCl y 10,0 g de NH_3 y se calienta a 275 °C.
- En un recipiente de 10,0 L se introducen 10,0 g de NH_4Cl y 10,0 g de NH_3 y se calienta a 275 °C.

(Valencia 2000)

a) Se trata de un equilibrio heterogéneo la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{NH}_3}) (p_{\text{HCl}})$$

Según la estequiometría de la reacción, las cantidades y las presiones parciales de NH_3 y HCl en el equilibrio son iguales; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left. \begin{array}{l} p_{\text{total}} = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{HCl}} \\ p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HCl}} \end{array} \right\} \rightarrow p_{\text{NH}_3} = \frac{p_{\text{total}}}{2} = \frac{0,180 \text{ atm}}{2} = 0,0900 \text{ atm}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (0,0900)^2 = 8,10 \cdot 10^{-3}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles transformados es:

$$x = \frac{0,0900 \text{ atm} \cdot 10,0 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (275 + 273,15) \text{ K}} = 0,0200 \text{ mol}$$

Las masas de sustancias en el equilibrio son:

$$0,0200 \text{ mol NH}_3 \cdot \frac{17,0 \text{ g NH}_3}{1 \text{ mol NH}_3} = 0,340 \text{ g NH}_3$$

$$0,0200 \text{ mol HCl} \cdot \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} = 0,730 \text{ g HCl}$$

$$10,0 \text{ g NH}_4\text{Cl} - \left(0,0200 \text{ mol NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}}\right) = 8,93 \text{ g NH}_4\text{Cl}$$

b) En el caso de que además de NH_4Cl , el recipiente contenga inicialmente NH_3 y HCl , las presiones parciales de estas sustancias son, considerando comportamiento ideal, respectivamente:

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{10,0 \text{ g NH}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17,0 \text{ g NH}_3} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (275 + 273,15) \text{ K}}{10,0 \text{ L}} = 2,64 \text{ atm}$$

$$p_{\text{HCl}} = \frac{10 \text{ g HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (275 + 273,15) \text{ K}}{10,0 \text{ L}} = 1,23 \text{ atm}$$

Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, Q_p , para saber en qué sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_p = (p_{\text{NH}_3})_0 (p_{\text{HCl}})_0 = 1,23 \cdot 2,64 = 3,25$$

Como se observa, $Q_p > K_p$, por lo que para que se alcance el equilibrio Q_p debe hacerse menor, disminuyendo el numerador y aumentando el denominador y para ello el sistema se desplaza hacia la izquierda (formación de NH_4Cl).

La tabla de presiones en el equilibrio es:

	NH_4Cl	NH_3	HCl
p_{inicial}	n	2,64	1,23
$p_{\text{transformado}}$	—	y	y
p_{formado}	x	—	—
$p_{\text{equilibrio}}$	$n + x$	$2,64 - y$	$1,23 - y$

Llamando y a la presión parcial equivalente a los moles transformados y sustituyendo en la expresión de K_p se obtiene:

$$8,10 \cdot 10^{-3} = (2,64 - y) \cdot (1,23 - y) \quad \rightarrow \quad y = 1,22 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles transformados correspondientes a esa presión es:

$$x = \frac{1,22 \text{ atm} \cdot 10,0 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (275 + 273,15) \text{ K}} = 0,273 \text{ mol}$$

Las masas de sustancias en el equilibrio son:

$$10,0 \text{ g NH}_3 - \left(0,273 \text{ mol NH}_3 \cdot \frac{17,0 \text{ g NH}_3}{1 \text{ mol NH}_3}\right) = 5,36 \text{ g NH}_3$$

$$10,0 \text{ g HCl} - \left(0,273 \text{ mol HCl} \cdot \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}}\right) = 0,0355 \text{ g HCl}$$

$$10,0 \text{ g NH}_4\text{Cl} + \left(0,273 \text{ mol NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}}\right) = 24,6 \text{ g NH}_4\text{Cl}$$

b) En el caso de que además de NH_4Cl , el recipiente contenga inicialmente NH_3 , considerando comportamiento ideal, la presión parcial de esta sustancia es:

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{10,0 \text{ g NH}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17,0 \text{ g NH}_3} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (275 + 273,15) \text{ K}}{10,0 \text{ L}} = 2,64 \text{ atm}$$

Para que se alcance el equilibrio el sistema se desplaza hacia la derecha ya que falta HCl , y la tabla de presiones en el equilibrio es:

	NH ₄ Cl	NH ₃	HCl
p_{inicial}	n	2,64	—
$p_{\text{transformado}}$	x	—	—
p_{formado}	—	y	y
$p_{\text{equilibrio}}$	$n - x$	2,64 + y	y

Llamando y a la presión parcial equivalente a los moles transformados y sustituyendo en la expresión de K_p se obtiene:

$$8,10 \cdot 10^{-3} = y \cdot (2,64 + y) \quad \rightarrow \quad y = 3,07 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles transformados correspondientes a esa presión es:

$$x = \frac{(3,07 \cdot 10^{-3} \text{ atm}) \cdot 10,0 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (275 + 273,15) \text{ K}} = 6,83 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Las masas de sustancias en el equilibrio son:

$$10,0 \text{ g NH}_3 + \left(6,83 \cdot 10^{-4} \text{ mol NH}_3 \cdot \frac{17,0 \text{ g NH}_3}{1 \text{ mol NH}_3}\right) = 10,0 \text{ g NH}_3$$

$$6,83 \cdot 10^{-4} \text{ mol HCl} \cdot \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} = 0,0249 \text{ g HCl}$$

$$10,0 \text{ g NH}_4\text{Cl} - \left(6,83 \cdot 10^{-4} \text{ mol NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}}\right) = 9,96 \text{ g NH}_4\text{Cl}$$

4.28. Se considera el equilibrio:



Un recipiente de un litro de capacidad contiene inicialmente un mol de fosgeno, COCl₂, en equilibrio con un mol de monóxido de carbono y 0,25 mol de dicloro, a una temperatura T . Se desea doblar el número de moles de CO añadiendo fosgeno ¿Cuánto COCl₂ debería añadirse si la temperatura se mantiene constante?

(Extremadura 2000)

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{CO}] [\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]}$$

Teniendo en cuenta que $V = 1,0 \text{ L}$, el valor de K_c es:

$$K_c = \frac{1,0 \cdot 0,25}{1,0} = 0,25$$

Llamando n a la cantidad de COCl₂ a añadir al equilibrio anterior, la tabla de moles correspondiente es:

	COCl ₂	CO	Cl ₂
n_{inicial}	1,0 + n	1,0	0,25
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	(1,0 + n) - x	1,0 + x	0,25 + x

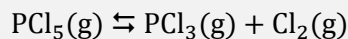
Como se desea que el número de moles de CO sea el doble:

$$(1,0 + x) \text{ mol CO} = 2,0 \text{ mol CO} \quad \longrightarrow \quad x = 1,0 \text{ mol CO}$$

La cantidad de COCl_2 a añadir es:

$$0,25 = \frac{(1,0 + 1,0) \cdot (1,0 + 0,25)}{n} \quad \rightarrow \quad n = 10 \text{ mol COCl}_2$$

4.29. A 473 K y 2,0 atm, el PCl_5 se disocia en un 50 % en PCl_3 y Cl_2 , según la reacción:



Calcule:

- Las presiones parciales de cada uno de los gases en el equilibrio.
- Los valores de las constantes K_c y K_p .
- El grado de disociación y las presiones parciales de cada uno de los gases en el equilibrio si la presión fuera de 3,0 atm y la misma temperatura.

(Castilla y León 2001) (Cantabria 2017)

a) La tabla de moles del equilibrio en función de los moles iniciales y del grado de disociación es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$		

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{PCl}_3}) (p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{PCl}_5})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801) la expresión anterior queda como:

$$K_p = \frac{(p \cdot y_{\text{PCl}_3}) (p \cdot y_{\text{Cl}_2})}{(p \cdot y_{\text{PCl}_5})} = p \frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)} \cdot \frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

Los valores de las presiones parciales son:

$$p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = p \frac{\alpha}{(1+\alpha)} = 2,0 \text{ atm} \cdot \frac{0,50}{(1+0,50)} = 0,67 \text{ atm}$$

$$p_{\text{PCl}_5} = p \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} = 2,0 \text{ atm} \cdot \frac{(1-0,50)}{(1+0,50)} = 0,67 \text{ atm}$$

b) El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 2,0 \cdot \frac{(0,50)^2}{1 - (0,50)^2} = 0,67$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_c = K_p (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 0,67 \cdot (0,082 \cdot 473)^{-1} = 1,7 \cdot 10^{-2}$$

c) Si la presión total es de 3,0 atm a la misma temperatura, el valor del grado de disociación se obtiene a partir de la expresión de la constante de equilibrio K_p :

$$0,67 = 3,0 \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \rightarrow \alpha = 0,43 \rightarrow 43 \%$$

Los valores de las nuevas presiones parciales son:

$$p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = 3,0 \text{ atm} \cdot \frac{0,43}{(1 + 0,43)} = 0,90 \text{ atm}$$

$$p_{\text{PCl}_5} = p \frac{(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)} = 3,0 \text{ atm} \cdot \frac{(1 - 0,43)}{(1 + 0,43)} = 1,2 \text{ atm}$$

(En Cantabria 2017 se añade el apartado c)).

4.30. La constante de equilibrio correspondiente a la reacción entre el I_2 y el H_2 para formar HI tiene valor 50 a 448 °C.

a) Calcule en qué proporción molar se han de mezclar I_2 con H_2 a dicha temperatura para que reaccione el 80 % de la cantidad de I_2 mezclada.

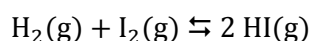
b) Indique cuál sería dicha proporción molar si la presión se elevase hasta alcanzar un valor doble que la del apartado anterior.

(Castilla y León 2001)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	I_2	H_2	HI
n_{inicial}	n_{I_2}	n_{H_2}	—
$n_{\text{transformado}}$	x	x	—
n_{formado}	—	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n_{\text{I}_2} - x$	$n_{\text{H}_2} - x$	$2x$

El equilibrio correspondiente a la formación de HI es:



La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2][\text{H}_2]}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante y teniendo en cuenta que el volumen no afecta a la misma:

$$50 = \frac{(2x)^2}{(n_{\text{I}_2} - x)(n_{\text{H}_2} - x)}$$

Si el valor de $x = 0,80 n_{\text{I}_2}$, la expresión anterior queda como:

$$50 = \frac{(2 \cdot 0,80 n_{\text{I}_2})^2}{(n_{\text{I}_2} - 0,80 n_{\text{I}_2}) \cdot (n_{\text{H}_2} - 0,80 n_{\text{I}_2})}$$

Simplificando y reordenando se obtiene:

$$\frac{n_{\text{H}_2} - 0,80 n_{\text{I}_2}}{n_{\text{I}_2}} = \frac{1,6^2}{50 \cdot 0,20} \rightarrow \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{I}_2}} - 0,80 = 0,26 \rightarrow \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{I}_2}} = 1,1$$

b) Se trata de un equilibrio en el los coeficientes de las especies gaseosas son los mismos en ambos lados de la reacción ($\Delta \nu = 0$), lo cual quiere decir que **este tipo de equilibrios no se ven afectados por las variaciones de presión o volumen**, por lo tanto, **la proporción es la misma que la anterior**.

4.31. El hidrogenosulfuro de amonio, $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$, es un compuesto inestable que se descompone fácilmente en amoníaco, $\text{NH}_3(\text{g})$, y sulfuro de hidrógeno, $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$.



Se conocen los siguientes datos termodinámicos, a 25 °C:

Compuesto	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
$\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$	-156,9	113,4
$\text{NH}_3(\text{g})$	-45,9	192,6
$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	-20,4	205,6

- a) Justifique, si en las condiciones indicadas el proceso es exotérmico o endotérmico.
 b) Justifique, si en las condiciones indicadas el proceso es espontáneo o no espontáneo.
 c) Determine la constante de equilibrio K_p para esta reacción a 25 °C.
 d) Suponga que se coloca 1,00 mol de $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ en un recipiente vacío de 25,00 L y se cierra este, ¿cuál será la presión reinante en el recipiente cuando se haya llegado al equilibrio a la temperatura de 25 °C?
 (Dato. Considere despreciable el volumen de $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$)

(Murcia 2001)

a) La variación de entalpía puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Para la reacción anterior:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{S}) + \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3)] - \Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{HS}) = \\ &= \left(1 \text{ mol H}_2\text{S} \cdot \frac{-20,4 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{S}} \right) + \left(1 \text{ mol NH}_3 \cdot \frac{-45,9 \text{ kJ}}{\text{mol NH}_3} \right) - \left(1 \text{ mol NH}_4\text{HS} \cdot \frac{-156,9 \text{ kJ}}{\text{mol NH}_4\text{HS}} \right) \end{aligned}$$

Se obtiene, $\Delta H^\circ = 90,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, y como $\Delta H^\circ > 0$, se trata de un **proceso endotérmico**.

b) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Previamente, es necesario conocer el valor de la variación de entropía de la reacción. Esta puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S^\circ = \sum \nu_p S^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r S^\circ(\text{reactivos})$$

Para la reacción anterior:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= [S^\circ(\text{H}_2\text{S}) + S^\circ(\text{NH}_3)] - S^\circ(\text{NH}_4\text{HS}) = \\ &= \left(1 \text{ mol H}_2\text{S} \cdot \frac{205,6 \text{ J}}{\text{K mol H}_2\text{S}} \right) + \left(1 \text{ mol NH}_3 \cdot \frac{192,6 \text{ J}}{\text{K mol NH}_3} \right) - \left(1 \text{ mol NH}_4\text{HS} \cdot \frac{113,4 \text{ J}}{\text{K mol NH}_4\text{HS}} \right) \end{aligned}$$

Se obtiene, $\Delta S^\circ = 284,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

El valor de ΔG° para la reacción a 25 °C es:

$$\Delta G^\circ = (90,6 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(25 + 273,15) \text{ K} \cdot (284,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 5,69 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Como se observa, $\Delta G^\circ > 0$, por lo tanto, se trata de un **proceso no espontáneo** a 25°C.

c) La relación entre K_p y la energía de Gibbs viene dada por la expresión:

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

El valor de K_p es:

$$K_p = \exp\left(-\frac{5,69 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}}\right) = 0,101$$

d) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	NH ₄ HS	NH ₃	H ₂ S
n_{inicial}	1,00	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$1,00 - x$	x	x

De acuerdo con la estequiometría de la reacción se deduce que:

$$p_{\text{NH}_3} = p_{\text{H}_2\text{S}} = p$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{NH}_3}) (p_{\text{H}_2\text{S}}) = p^2$$

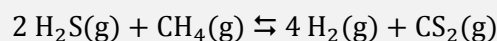
El valor de la presión parcial de cada gas en el equilibrio es:

$$p = \sqrt{K_p} = \sqrt{0,101} = 0,318 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_{\text{total}} = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{H}_2\text{S}} = 2 \cdot (0,318 \text{ atm}) = 0,636 \text{ atm}$$

4.32. Se introdujo en un recipiente una mezcla de 11,02 mmol de H₂S y 5,48 mmol de CH₄, junto con un catalizador de Pt, estableciéndose el siguiente equilibrio, a 700 °C y 762 mmHg:



La mezcla de reacción se separó del catalizador y se enfrió rápidamente hasta temperatura ambiente, a la cual la velocidad de las reacciones directa e inversa son despreciables. Al analizar la mezcla se encontraron 0,711 mmol de CS₂.

a) Calcule las constantes K_p , K_c y K_y a 700 °C.

b) Explique cómo afectaría al equilibrio:

b1) Un aumento de la presión total.

b2) Una disminución de la concentración de CH₄.

b3) Un aumento de la temperatura si, a 700 °C, el proceso es exotérmico.

(Extremadura 2001) (Asturias 2002) (Extremadura 2003)

a) La tabla de especies en el equilibrio expresada en mmol es:

	H ₂ S	CH ₄	H ₂	CS ₂
n_{inicial}	11,02	5,48	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$2x$	x	—	—
n_{formado}	—	—	$4x$	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$11,02 - 2x$	$5,48 - x$	$4x$	x

Sabiendo que, $x = 0,711$ mmol, las cantidades en el equilibrio son:

	H ₂ S	CH ₄	H ₂	CS ₂
$n_{\text{equilibrio}}$	9,60	4,77	2,84	0,711

La cantidad total en el equilibrio es:

$$n_{\text{total}} = (9,60 + 4,77 + 2,84 + 0,711) \text{ mmol} = 17,9 \text{ mmol}$$

y las respectivas fracciones molares son:

$$y_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{S}}}{n_{\text{total}}} = \frac{9,60 \text{ mmol}}{17,9 \text{ mmol}} = 0,536$$

$$y_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{total}}} = \frac{4,77 \text{ mmol}}{17,9 \text{ mmol}} = 0,266$$

$$y_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{total}}} = \frac{2,84 \text{ mmol}}{17,9 \text{ mmol}} = 0,159$$

$$y_{\text{CS}_2} = \frac{n_{\text{CS}_2}}{n_{\text{total}}} = \frac{0,711 \text{ mmol}}{17,9 \text{ mmol}} = 0,0397$$

La constante de equilibrio en función de las fracciones molares, K_y , es:

$$K_y = \frac{(y_{\text{CS}_2}) (y_{\text{H}_2})^4}{(y_{\text{CH}_4}) (y_{\text{H}_2\text{S}})^2}$$

El valor de la constante de equilibrio K_y es:

$$K_y = \frac{0,0397 \cdot (0,159)^4}{0,266 \cdot (0,536)^2} = 3,35 \cdot 10^{-4}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), en el equilibrio:

$$p_{\text{CS}_2} = p y_{\text{CS}_2} = 762 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \cdot 0,0397 = 0,0398 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2} = p y_{\text{H}_2} = 762 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \cdot 0,159 = 0,159 \text{ atm}$$

$$p_{\text{CH}_4} = p y_{\text{CH}_4} = 762 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \cdot 0,266 = 0,266 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = p y_{\text{H}_2\text{S}} = 762 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \cdot 0,536 = 0,536 \text{ atm}$$

La expresión de la constante de equilibrio en función de las presiones parciales, K_p , es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{CS}_2}) (p_{\text{H}_2})^4}{(p_{\text{CH}_4}) (p_{\text{H}_2\text{S}})^2}$$

El valor de la constante de equilibrio K_p es:

$$K_p = \frac{0,0398 \cdot (0,159)^4}{0,266 \cdot (0,536)^2} = 3,35 \cdot 10^{-4}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 5 - 3 = 2$

Se obtiene, $K_c = K_p (RT)^{-2}$

El valor de la constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = (3,35 \cdot 10^{-4}) \cdot [0,082 \cdot (700 + 273,15)]^{-2} = 5,26 \cdot 10^{-8}$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

b1) Si se aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de CH_4 y H_2S .

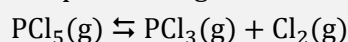
b2) Si disminuye la concentración de CH_4 , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia la formación de CH_4 y H_2S .

b3) Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y esta descienda. Como se trata de un proceso exotérmico se desplaza hacia la formación de CH_4 y H_2S .

(En Asturias 2002 se dan las cantidades iniciales en gramos; y este problema también ha sido propuesto en la O.Q.N. Ciudad Real 1997 que aparece resuelto en el volumen 9).

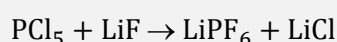
4.33. Las baterías de iones de litio (baterías Li-ion), son dispositivos diseñados para almacenamiento de energía eléctrica que emplean como electrolito una sal de litio que consigue los iones necesarios para la reacción electroquímica reversible que tiene lugar entre el cátodo y el ánodo. La ligereza de sus componentes, su elevada capacidad energética y resistencia a la descarga, junto con el poco efecto memoria que sufren o su capacidad para funcionar con un elevado número de ciclos de regeneración, han permitido diseñar acumuladores ligeros, de pequeño tamaño y variadas formas, con un alto rendimiento, especialmente adaptados a las aplicaciones de la industria electrónica que se ha popularizado en aparatos como teléfonos móviles, ordenadores portátiles, lectores de música, etc. Un electrolito en dichas baterías es el hexafluorofosfato de litio, LiPF_6 , siendo uno de sus precursores el pentacloruro de fósforo, PCl_5 .

En un recipiente de 200 mL se introducen 3,13 g de PCl_5 y se calienta a 450 K, se establece el equilibrio cuando la presión llega a 3,69 atm, siendo la reacción que tiene lugar la siguiente:



Calcule:

- Las constantes K_p y K_c .
- El grado de disociación del PCl_5 a 450 K y a una presión total de 5,00 atm, partiendo inicialmente de PCl_5 .
- Si en un recipiente de 1,00 L se introducen 0,100 mol de PCl_3 , 0,100 mol de Cl_2 y 0,100 mol de PCl_5 y se calienta a 450 K, ¿cuál será la composición del equilibrio?
- La cantidad de hexafluorofosfato de litio que se obtendría, en el caso de hacer reaccionar los gases del recipiente anterior con cantidad suficiente de fluoruro de litio, siendo la ecuación (no ajustada) la siguiente:



(Valencia 2001) (Galicia 2016)

a) El número de moles de PCl_5 que se introducen inicialmente en el recipiente es:

$$3,13 \text{ g PCl}_5 \cdot \frac{1 \text{ mol PCl}_5}{208,5 \text{ g PCl}_5} = 0,0150 \text{ mol PCl}_5$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	0,0150	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,0150 - x$	x	x
n_{total}	$(0,0150 - x) + x + x = (0,0150 + x)$		

A partir de la presión total de la mezcla se obtiene el número de moles formados, x . Considerando comportamiento ideal:

$$(0,0150 + x) = \frac{3,69 \text{ atm} \cdot 200 \text{ mL}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 450 \text{ K}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ mL}} \rightarrow x = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = \frac{(5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 450 \text{ K}}{0,200 \text{ L}} = 0,923 \text{ atm}$$

$$p_{\text{PCl}_5} = \frac{(0,0150 - 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 450 \text{ K}}{0,200 \text{ L}} = 1,85 \text{ atm}$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{PCl}_3}) (p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{PCl}_5})}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(0,923)^2}{1,85} = 0,461$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\left(\frac{n_{\text{PCl}_3}}{V}\right) \left(\frac{n_{\text{Cl}_2}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{\text{PCl}_5}}{V}\right)} = \frac{(n_{\text{PCl}_3})(n_{\text{Cl}_2})}{(n_{\text{PCl}_5}) V}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{(5,00 \cdot 10^{-3})^2}{(0,0150 - 5,00 \cdot 10^{-3}) \cdot 0,200} = 1,25 \cdot 10^{-2}$$

b) De acuerdo con la ley de Dalton las presiones parciales (1801):

$$p_i = p y_i$$

Las presiones parciales de todas las especies son:

$$p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = p \frac{x}{n + x} = p \frac{n\alpha}{n(1 + \alpha)} = p \frac{\alpha}{1 + \alpha}$$

$$p_{\text{PCl}_5} = p \frac{n-x}{n+x} = p \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} = p \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p se obtiene:

$$K_p = \frac{\left(p \frac{\alpha}{1+\alpha}\right) \left(p \frac{\alpha}{1+\alpha}\right)}{\left(p \frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)} = p \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor del grado de disociación a 450 K es:

$$0,461 = 5,00 \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \quad \rightarrow \quad \alpha = 0,291 \rightarrow 29,1 \%$$

c) Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, Q_c , para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[\text{PCl}_3]_0 [\text{Cl}_2]_0}{[\text{PCl}_5]_0} = \frac{(n_{\text{PCl}_3})_0 (n_{\text{Cl}_2})_0}{V (n_{\text{PCl}_5})_0} = \frac{(0,100)^2}{1,00 \cdot 0,100} = 0,100$$

Como se observa, $Q_c > K_c$, por lo que para que se alcance el equilibrio Q_c debe hacerse menor, disminuyendo el el numerador ya aumentando el denominador, por lo que **el sistema se desplaza hacia la izquierda (formación de PCl_5)**.

La nueva tabla de moles en el equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	0,100	0,100	0,100
$n_{\text{transformado}}$	—	x	x
n_{formado}	x	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,100 + x$	$0,100 - x$	$0,100 - x$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c se obtiene el número de moles transformados, x :

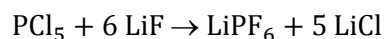
$$1,25 \cdot 10^{-2} = \frac{(0,100 - x)^2}{1,00 \cdot (0,100 + x)} \quad \rightarrow \quad x = 5,59 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

La composición de la mezcla en equilibrio es:

$$n_{\text{PCl}_3} = n_{\text{Cl}_2} = (0,100 - 5,59 \cdot 10^{-2}) \text{ mol} = 0,0441 \text{ mol}$$

$$n_{\text{PCl}_5} = (0,100 + 5,59 \cdot 10^{-2}) \text{ mol} = 0,156 \text{ mol}$$

d) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de obtención del LiPF_6 es:

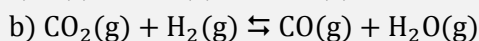
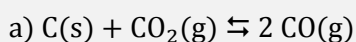


Relacionando PCl_5 con LiPF_6 :

$$0,156 \text{ mol PCl}_5 \cdot \frac{1 \text{ mol LiPF}_6}{1 \text{ mol PCl}_5} \cdot \frac{152,0 \text{ g LiPF}_6}{1 \text{ mol LiPF}_6} = 23,7 \text{ g LiPF}_6$$

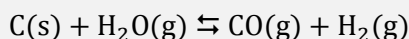
(En el problema propuesto en Galicia 2016 se añade el apartado d) y la primera parte del enunciado).

4.34. Las constantes de equilibrio, a 1.273 K, de las siguientes reacciones:



son, respectivamente, 121,5 y 1,59.

A partir de estos datos calcule, a 1 273 K, la constante de equilibrio de la reacción:



(Valencia 2001)

La expresión de la constante K_p de la reacción problema es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}}) (p_{\text{H}_2})}{(p_{\text{H}_2\text{O}})}$$

La expresión de la constante K_p para cada uno de las reacciones propuestas es:

$$K_{p_a} = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{(p_{\text{CO}_2})} = 121,5 \qquad K_{p_b} = \frac{(p_{\text{H}_2\text{O}}) (p_{\text{CO}})}{(p_{\text{CO}_2}) (p_{\text{H}_2})} = 1,59$$

Como se observa, el término p_{CO_2} no aparece en la expresión de la K_p a calcular, por tanto, despejando dicho valor en K_{p_a} y K_{p_b} e igualando se obtiene:

$$\left. \begin{array}{l} p_{\text{CO}_2} = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{K_{p_a}} \\ p_{\text{CO}_2} = \frac{1}{K_{p_b}} \cdot \frac{(p_{\text{H}_2\text{O}}) (p_{\text{CO}})}{(p_{\text{H}_2})} \end{array} \right\} \rightarrow \frac{K_{p_a}}{K_{p_b}} = \frac{(p_{\text{H}_2}) (p_{\text{CO}})}{(p_{\text{H}_2\text{O}})}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{121,5}{1,59} = 76,4$$

4.35. El NO_2 es de color pardo y el N_2O_4 es incoloro. Cuando se tiene un recipiente que contiene NO_2 y N_2O_4 en equilibrio, se aprecia que su color se oscurece al introducirlo en agua caliente. Indique si el proceso, $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$, es exotérmico o endotérmico.

(Valencia 2001)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

El hecho de que en agua caliente la mezcla tenga un color pardo y que sin agua caliente sea incolora, indica que **a temperaturas altas el equilibrio está desplazado hacia la formación de NO_2 , (pardo-rojizo)**, mientras que **a temperaturas bajas el equilibrio está desplazado hacia la formación de N_2O_4 (incoloro)**. De acuerdo con el Principio de Le Châtelier, un sistema en el que un aumento de la temperatura desplace el equilibrio hacia la formación de los reactivos y un descenso de la misma hacia los productos, indica que **el proceso es exotérmico**.

Otra forma de justificarlo es, como en la reacción de dimerización, dos moléculas de NO_2 se unen para formar una molécula de N_2O_4 . Teniendo en cuenta que siempre que se forma un enlace se desprende energía, **la dimerización del NO_2 debe ser un proceso exotérmico, $\Delta H < 0$** .

4.36. En una cámara de reacción de 80 L de capacidad se introducen 2,5 mol de $\text{SbCl}_5(\text{g})$ y se calienta a 450 K. A esta temperatura y a la presión de 1,5 atm, el SbCl_5 se disocia un 30 % según la reacción:



Calcule:

- Las constantes K_p y K_c a 450 K.
- Si manteniendo la temperatura constante, el volumen se reduce a la mitad, ¿cuáles son los moles de cada sustancia en el equilibrio? Compare los resultados obtenidos y justifíquelos.
- Suponiendo que para la reacción anterior fuese $\Delta H < 0$, ¿cómo esperaría que fuese

(Canarias 2001)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	SbCl_5	SbCl_3	Cl_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$		

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{SbCl}_3}) (p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{SbCl}_5})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801) la expresión anterior queda como:

$$K_p = \frac{(p \cdot y_{\text{SbCl}_3}) (p \cdot y_{\text{Cl}_2})}{(p \cdot y_{\text{SbCl}_5})} = p \frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)} \cdot \frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 1,5 \cdot \frac{(0,30)^2}{1 - (0,30)^2} = 0,15$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_c = K_p (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 0,15 \cdot (0,082 \cdot 450)^{-1} = 4,1 \cdot 10^{-3}$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si se reduce el volumen a la mitad a temperatura constante, de acuerdo con la ley de Boyle-Mariotte (1662) la presión se duplica. Si aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema

se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, **hacia la formación de SbCl_5** .

Si a la misma temperatura, la presión es el doble de la anterior (3,0 atm), el grado de disociación, según lo que predice el principio de Le Châtelier, será menor, tal como se demuestra a continuación con este cálculo:

$$0,15 = 3,0 \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \quad \rightarrow \quad \alpha = 0,22 \rightarrow 22 \%$$

En la siguiente tabla se muestran las cantidades de cada una de las especies implicadas en el equilibrio para las dos presiones propuestas:

		$p = 1,5 \text{ atm}$	$p = 3,0 \text{ atm}$
n_{SbCl_5}	$n(1 - \alpha)$	$2,5 \cdot (1 - 0,30) = 1,75 \text{ mol}$	$2,5 \cdot (1 - 0,22) = 1,95 \text{ mol}$
$n_{\text{SbCl}_3} = n_{\text{Cl}_2}$	$n\alpha$	$2,5 \cdot 0,30 = 0,75 \text{ mol}$	$2,5 \cdot 0,22 = 0,55 \text{ mol}$

Como se observa, al disminuir el volumen (aumentar la presión), **el número de moles de SbCl_5 aumenta**, mientras que **disminuyen los de SbCl_3 y Cl_2** .

c) La ecuación de van't Hoff (1884) permite estudiar la variación de la constante K_p con la temperatura:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

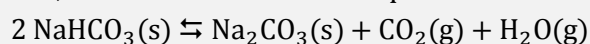
Sabiendo que $\Delta H < 0$ (proceso exotérmico) y si:

$$T_2 < T_1 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) < 0$$

Entonces se cumple que:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} > 0 \rightarrow K_{p_2} > K_{p_1} \quad \text{en un proceso exotérmico, si } T \text{ disminuye, } K_p \text{ aumenta.}$$

4.37. El hidrogenocarbonato de sodio, NaHCO_3 , se descompone al suministrarle la energía calorífica suficiente, de acuerdo a la ecuación química:



Una muestra de 100 g de NaHCO_3 se coloca en un recipiente cerrado de 5,00 L de capacidad y se calienta hasta 160 °C, temperatura a la que se descompone el hidrogenocarbonato de sodio. Después de alcanzarse el equilibrio queda algo de hidrogenocarbonato de sodio sin descomponer, siendo la presión en el recipiente de 7,76 atm.

- ¿Cuántos moles de agua se han formado?
- ¿Cuántos gramos de hidrogenocarbonato de sodio quedarán sin descomponer?
- Calcule la presión parcial de cada gas y el valor de la constante de equilibrio K_p a esa temperatura.
- ¿Cuál habría sido la presión en el recipiente si en vez de colocar 100 g se hubiese colocado 110 g de hidrogenocarbonato de sodio y se hubiese calentado hasta la temperatura indicada?

(Murcia 2002) (Murcia 2013)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	NaHCO_3	Na_2CO_3	CO_2	H_2O
n_{inicial}	n	—	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$2x$	—	—	—
n_{formado}	—	x	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - 2x$	x	x	x

A partir de la presión se puede obtener el número de moles de gas formado en el equilibrio:

$$n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} = x + x = 2x$$

Considerando comportamiento ideal, el valor de x es:

$$2x = \frac{7,76 \text{ atm} \cdot 5,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (160 + 273,15) \text{ K}} \rightarrow x = 0,546 \text{ mol H}_2\text{O}$$

b) La masa de NaHCO_3 que se descompone es:

$$0,546 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{2 \text{ mol NaHCO}_3}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{84,0 \text{ g NaHCO}_3}{1 \text{ mol NaHCO}_3} = 91,7 \text{ g NaHCO}_3$$

Mediante un balance de materia se obtiene la masa de NaHCO_3 que queda sin descomponer:

$$100 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (inicial)} - 91,7 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (transformado)} = 8,30 \text{ g NaHCO}_3$$

c) Según la estequiometría de la reacción, las cantidades y las presiones parciales de CO_2 y H_2O en el equilibrio son iguales; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left. \begin{array}{l} p_{\text{total}} = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} \\ p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} \end{array} \right\} \rightarrow p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{total}}}{2} = \frac{7,76 \text{ atm}}{2} = 3,88 \text{ atm}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{CO}_2}) (p_{\text{H}_2\text{O}})$$

El valor de la constante K_p es:

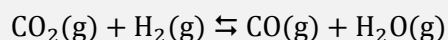
$$K_p = (3,88)^2 = 15,1$$

d) Si la temperatura permanece constante, el valor de la constante de equilibrio no cambia, por lo tanto, la presión en el recipiente será la misma.

La única diferencia estaría en la cantidad de NaHCO_3 que permanecería en el equilibrio. Al haberse introducido inicialmente 10 g más de esta sustancia, en el equilibrio aparecerían esos 10 g de más.

(Problema similar al propuesto en Valencia 1998).

4.38. La siguiente mezcla en equilibrio:



está contenida a 1.007°C en un recipiente de 6,00 L de capacidad. Las presiones parciales de las sustancias reaccionantes son (atm): $p_{\text{CO}_2} = 6,31$; $p_{\text{H}_2} = 21,1$; $p_{\text{CO}} = 84,2$ y $p_{\text{H}_2\text{O}} = 31,6$.

Se ha quitado bastante dióxido de carbono del recipiente hasta reducir, manteniendo la temperatura constante, la presión parcial del CO a 63,0 atm.

a) Calcule la presión parcial del CO_2 en el nuevo sistema en equilibrio.

b) Para la reacción propuesta, ¿cómo se relacionan entre sí las constantes K_c y K_p ?

c) Suponiendo que el volumen del nuevo sistema en equilibrio tras comprimirlo con un pistón, se ha reducido hasta los 3,00 L, ¿cuál será la nueva presión parcial del CO_2 ?

(Canarias 2002)

a) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}}) (p_{\text{H}_2\text{O}})}{(p_{\text{CO}_2}) (p_{\text{H}_2})}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{84,2 \cdot 31,6}{6,31 \cdot 21,1} = 20,0$$

Llamando x a la presión de CO_2 extraída y teniendo en cuenta que, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza hacia la formación de CO_2 , la nueva tabla de presiones es:

	CO_2	H_2	CO	H_2O
p_{inicial}	$6,31 - x$	$21,1$	$84,2$	$31,6$
$p_{\text{transformado}}$	—	—	p	p
p_{formado}	p	p	—	—
$p_{\text{equilibrio}}$	$(6,31 - x) + p$	$(21,1 + p)$	$(84,2 - p)$	$(31,6 - p)$

La presión del CO en el equilibrio permite calcular el resto de las presiones:

$$p_{\text{CO}} = 63,0 \text{ atm} = (84,2 - p) \text{ atm} \quad \rightarrow \quad p = 21,2 \text{ atm}$$

Los valores del resto de las presiones parciales son:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = (31,6 - 21,2) \text{ atm} = 10,4 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2} = (21,1 + 21,2) \text{ atm} = 42,3 \text{ atm}$$

$$p_{\text{CO}_2} = (6,31 - x) + 21,2 = (27,5 - x) \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p se obtiene la cantidad de CO_2 a extraer:

$$20,0 = \frac{63,0 \cdot 10,4}{(27,5 - x) \cdot 42,3} \quad \rightarrow \quad x = 26,7 \text{ atm}$$

El valor de la presión del CO_2 en el equilibrio es:

$$p_{\text{CO}_2} = (27,5 - 26,7) \text{ atm} = \mathbf{0,800 \text{ atm}}$$

b) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 0$

Se obtiene que:

$$K_p = K_c = \mathbf{20,0}$$

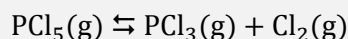
c) La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] [\text{H}_2]} = \frac{\left(\frac{n_{\text{CO}}}{V}\right) \left(\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{\text{CO}_2}}{V}\right) \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{V}\right)} = \frac{(n_{\text{CO}}) (n_{\text{H}_2\text{O}})}{(n_{\text{CO}_2}) (n_{\text{H}_2})}$$

Como se observa, el volumen no afecta al valor de la constante de equilibrio. Por tanto, si a temperatura constante el volumen se reduce a la mitad, de acuerdo con la ley de Boyle-Mariotte (1662), la presión se duplica, luego la nueva presión del CO_2 es:

$$p_{\text{CO}_2} = 2 \cdot (0,800 \text{ atm}) = 1,60 \text{ atm}$$

4.39. La constante de equilibrio de la reacción que se indica es 0,022 a 200 °C y 34,2 a 500 °C:



- a) Indique si el PCl_5 es más estable, es decir, se descompone más o menos a temperatura alta o baja.
 b) La reacción de descomposición del PCl_5 , ¿es endotérmica o exotérmica?
 c) ¿A quién corresponderá mayor energía de activación, a la descomposición o a la formación del PCl_5 ?

(Canarias 2002)

a) El hecho de que a temperaturas altas aumente el valor de la constante de equilibrio indica que este se encuentra desplazado hacia la formación de Cl_2 y PCl_3 , es decir, el PCl_5 se descompone más, por lo tanto, **es más estable a temperaturas bajas**.

b) La ecuación de van't Hoff (1884) relaciona la dependencia de la constante K_p con la temperatura:

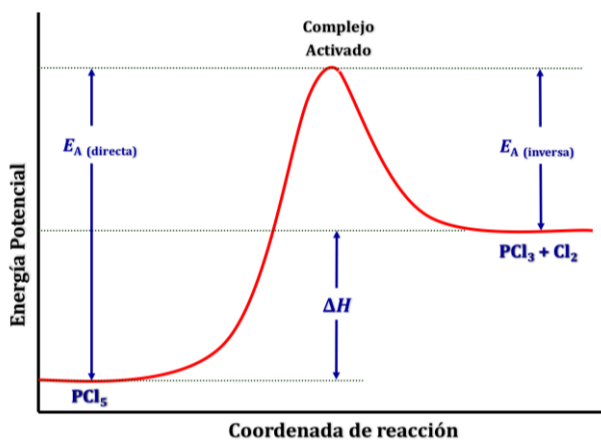
$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

El valor de ΔH° es:

$$\ln \left(\frac{34,2}{0,022} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{(200 + 273,15) \text{ K}} - \frac{1}{(500 + 273,15) \text{ K}} \right)$$

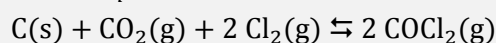
Se obtiene, $\Delta H^\circ = 74 \text{ kJ mol}^{-1}$, por lo tanto, se trata de un **proceso endotérmico**.

c) El diagrama de energía correspondiente a una reacción endotérmica es:

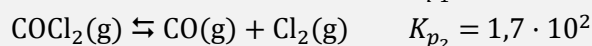
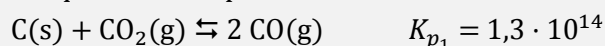


Como se observa, en toda reacción endotérmica el valor de $E_{\text{A}}(\text{directa}) > E_{\text{A}}(\text{inversa})$.

4.40. Calcule K_p a 1.100 K para la siguiente reacción:



sabiendo que a esa temperatura:



(Valencia 2002)

La expresión de la constante K_p de la reacción problema es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{COCl}_2})^2}{(p_{\text{CO}_2}) (p_{\text{Cl}_2})^2}$$

La expresión de la constante K_p de cada una de las reacciones dadas es:

$$K_{p_1} = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{(p_{\text{CO}_2})} = 1,3 \cdot 10^{14} \qquad K_{p_2} = \frac{(p_{\text{CO}})(p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{COCl}_2})} = 1,7 \cdot 10^2$$

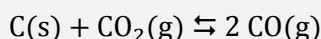
Como se observa, el valor de p_{CO} no aparece en la expresión de la K_p a calcular, por lo tanto, despejando dicho valor en K_{p_1} y K_{p_2} se obtiene:

$$\left. \begin{aligned} (p_{\text{CO}})^2 &= K_{p_1} (p_{\text{CO}_2}) \\ (p_{\text{CO}})^2 &= (K_{p_2})^2 \frac{(p_{\text{COCl}_2})^2}{(p_{\text{Cl}_2})^2} \end{aligned} \right\} \rightarrow \frac{K_{p_1}}{(K_{p_2})^2} = \frac{(p_{\text{COCl}_2})^2}{(p_{\text{CO}_2})(p_{\text{Cl}_2})^2} = K_p$$

Sustituyendo los valores de las constantes K_{p_1} y K_{p_2} se obtiene el valor de la constante K_p :

$$K_p = \frac{1,3 \cdot 10^{14}}{(1,7 \cdot 10^2)^2} = 4,5 \cdot 10^9$$

4.41. En un recipiente de 1,0 L en el que inicialmente se ha hecho el vacío, se introducen 2,0 g de C, 4,4 g de CO_2 y 0,28 g de CO. Al calentar a 1.000 K se alcanza el equilibrio:



y el sistema contiene 1,97 g de C(s). Calcule:

- Las constantes K_p y K_c .
- La composición del equilibrio cuando en un recipiente de 2,0 L se introducen, a 1.000 K, 1,0 g de C, 0,10 mol de CO_2 y 0,10 mol de CO.
- Indique qué ocurre cuando en un recipiente de 1,0 L se introducen 0,12 g de C, 0,50 mol de CO_2 y 0,010 mol de CO y se calienta a 1.000 K.

(Valencia 2002)

a) El número de moles iniciales de cada especie es:

$$2,0 \text{ g C} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{12,0 \text{ g C}} = 0,17 \text{ mol C} \qquad 4,4 \text{ g CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44,0 \text{ g CO}_2} = 0,10 \text{ mol CO}_2$$

$$0,28 \text{ g CO} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}}{28,0 \text{ g CO}} = 0,010 \text{ mol CO}$$

Al alcanzarse el equilibrio el sistema contiene menos C(s) que al principio, por lo tanto, la reacción transcurre hacia la formación de CO.

Se trata de un equilibrio heterogéneo y las expresiones de las constantes K_p y K_c son, respectivamente:

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}} \qquad K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{(n_{\text{CO}})^2}{n_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{1}{V}$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

	C	CO_2	CO
n_{inicial}	0,17	0,10	0,010
$n_{\text{transformado}}$	x	x	—
n_{formado}	—	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,17 - x$	$0,10 - x$	$0,010 + 2x$

El número de moles transformados, x , se calcula a partir de la cantidad de C presente en el equilibrio:

$$x = (2,0 - 1,97) \text{ g C} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol C}$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{CO}} = \frac{(0,010 + 2 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3}) \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}}{1,0 \text{ L}} = 1,2 \text{ atm}$$

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{(0,10 - 2,5 \cdot 10^{-3}) \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}}{1,0 \text{ L}} = 8,0 \text{ atm}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(1,2)^2}{8,0} = 0,18$$

Teniendo en cuenta que $V = 1,0 \text{ L}$, el valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{(0,010 + 2 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3})^2}{(0,10 - 2,5 \cdot 10^{-3})} = 2,3 \cdot 10^{-3}$$

b) En este caso, el número de moles iniciales de cada especie es:

$$1,0 \text{ g C} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{12,0 \text{ g C}} = 0,083 \text{ mol C} \quad 0,10 \text{ mol CO}_2 \quad 0,10 \text{ mol CO}$$

Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, Q_c , para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[\text{CO}]_0^2}{[\text{CO}_2]_0} = \frac{(n_{\text{CO}})_0^2}{V (n_{\text{CO}_2})_0} = \frac{(0,10)^2}{2,0 \cdot 0,10} = 0,05$$

Como se observa, $Q_c > K_c$, por lo que para que se alcance el equilibrio Q_c debe hacerse menor disminuyendo el numerador y aumentando el denominador, motivo por el que [el sistema se desplaza hacia la izquierda \(formación de \$\text{CO}_2\$ \)](#).

La nueva tabla de moles en el equilibrio es:

	C	CO_2	CO
n_{inicial}	0,083	0,10	0,10
$n_{\text{transformado}}$	—	—	$2x$
n_{formado}	x	x	—
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,083 + x$	$0,100 + x$	$0,100 - 2x$

Teniendo en cuenta que $V = 2,0 \text{ L}$, el número de moles transformados al alcanzarse el equilibrio es:

$$2,3 \cdot 10^{-3} = \frac{(0,10 - 2x)^2}{0,10 + x} \cdot \frac{1}{2,0} \quad \rightarrow \quad x = 0,037 \text{ mol}$$

La composición del equilibrio es:

$$(1,0 \text{ g C}) + \left(0,037 \text{ mol C} \cdot \frac{12,0 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}}\right) = 1,4 \text{ g C}$$

$$(0,10 \text{ mol CO}_2) + (0,037 \text{ mol CO}_2) = 0,14 \text{ mol CO}_2$$

$$(0,10 \text{ mol CO}) - [2 \cdot (0,037 \text{ mol CO})] = 0,026 \text{ mol CO}$$

c) En este caso, el número de moles iniciales de cada especie es:

$$1,0 \text{ g C} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{12,0 \text{ g C}} = 0,083 \text{ mol C} \quad 0,50 \text{ mol CO}_2 \quad 0,010 \text{ mol CO}$$

Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, Q_c , para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{(0,01)^2}{1,0 \cdot 0,50} = 2,0 \cdot 10^{-4}$$

Como se observa, $Q_c < K_c$, por lo que para que se alcance el equilibrio Q_c debe hacerse mayor, aumentando el numerador y disminuyendo el denominador, motivo por el que **el sistema se desplaza hacia la derecha (formación de CO)**.

La nueva tabla de moles en el equilibrio es:

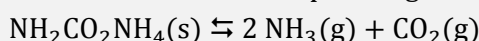
	C	CO ₂	CO
n_{inicial}	0,010	0,500	0,010
$n_{\text{transformado}}$	x	x	—
n_{formado}	—	—	2x
$n_{\text{equilibrio}}$	0,010 - x	0,500 - x	0,010 + 2x

Teniendo en cuenta que $V = 1,0 \text{ L}$, el número de moles transformados al alcanzarse el equilibrio es:

$$2,3 \cdot 10^{-3} = \frac{(0,010 + 2x)^2}{0,50 - x} \quad \rightarrow \quad x = 0,012 \text{ mol}$$

Como se observa, **la cantidad de carbono que debe reaccionar (0,012 mol) es superior a la cantidad de carbono inicial (0,010 mol)**, por lo tanto, con esa cantidad inicial de C **es imposible que se alcance el equilibrio a esa temperatura en ese recipiente**.

4.42. Una muestra de 25 g de carbamato de amonio sólido se introduce en un recipiente vacío de 3,0 L y al calentar a 225 °C se descompone según la reacción:



En el equilibrio la presión total del sistema es de 6,0 atm. Calcule:

- Las constantes de equilibrio K_c y K_p .
- El porcentaje de carbamato de amonio que se ha descompuesto.
- La fracción molar en amoniaco.

(Córdoba 2003)

a) Según la estequiometría de la reacción, la cantidad de NH_3 en el equilibrio es el doble que la de CO_2 por lo que su presión parcial también lo será; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left. \begin{array}{l} p_{\text{total}} = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{CO}_2} \\ p_{\text{NH}_3} = 2 p_{\text{CO}_2} = 2 p \end{array} \right\} \rightarrow p_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{total}}}{3} = \frac{6,0 \text{ atm}}{3} = 2,0 \text{ atm}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{NH}_3})^2 (p_{\text{CO}_2})$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (2 \cdot 2,0)^2 \cdot 2,0 = 32$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 3 - 0 = 3$

Se obtiene, $K_c = K_p (RT)^{-3}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 32 \cdot [0,082 \cdot (225 + 273,15)]^{-3} = 4,7 \cdot 10^{-4}$$

b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	NH ₂ CO ₂ NH ₄	NH ₃	CO ₂
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	$2x$	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - x$	$2x$	x

Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión parcial, se puede obtener la cantidad de CO₂ formado:

$$x = \frac{2,0 \text{ atm} \cdot 3,0 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (225 + 273,15) \text{ K}} = 0,15 \text{ mol CO}_2$$

La masa de NH₂CO₂NH₄ que se descompone es:

$$0,15 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{78,0 \text{ g NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4}{1 \text{ mol NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4} = 12 \text{ g NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$$

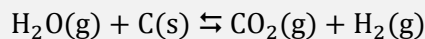
El porcentaje de NH₂CO₂NH₄ que se ha descompuesto es:

$$\frac{12 \text{ g NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4 \text{ (transformado)}}{25 \text{ g NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4 \text{ (inicial)}} \cdot 100 = 48 \%$$

c) La fracción molar de NH₃ en el equilibrio es:

$$y_{\text{NH}_3} = \frac{2x}{3x} = 0,67$$

4.43. Dado el siguiente equilibrio:



Se sabe que K_c a 900 °C es 0,0030; mientras que K_c a 1.200 °C es 0,20. Responda de forma razonada a las siguientes cuestiones:

- ¿Cuál es la temperatura más adecuada para favorecer la producción de CO₂?
- ¿Cómo afectaría a la reacción un aumento de presión?
- Si se elimina H₂ a medida que se va formando, ¿hacia dónde se desplaza el equilibrio?
- Dado que al aumentar la temperatura la reacción se desplaza hacia la formación de CO₂, ¿la reacción es exotérmica o endotérmica?

(Canarias 2003)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) Si un aumento de la temperatura provoca que el valor de la constante de equilibrio se haga mayor, quiere decir que el equilibrio se desplaza hacia la derecha, en este caso, hacia la formación de CO_2 , por lo tanto, se favorece la producción de esta sustancia.

b) Si aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moles de gas presentes en el equilibrio, en este caso, hacia la formación de H_2O .

c) Si se elimina H_2 , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se reponga esta sustancia, es decir, hacia la formación de H_2 .

d) La ecuación de van't Hoff (1884) relaciona la dependencia de la constante K_p con la temperatura:

$$\ln \frac{K_{c_2}}{K_{c_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

El valor de ΔH° es:

$$\ln \left(\frac{0,20}{0,0030} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{(900 + 273,15) \text{ K}} - \frac{1}{(1\,200 + 273,15) \text{ K}} \right)$$

Se obtiene, $\Delta H^\circ = 2,0 \cdot 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$, por lo tanto, se trata de un proceso endotérmico.

4.44. Se introduce 1,0 mol de cloruro de nitrosilo, NOCl , en un recipiente de 10 L a 500 K estableciéndose el siguiente equilibrio:



Si la presión en el equilibrio es de 5,0 atm. Calcule:

- El grado de disociación del NOCl .
- El número de moles de cada especie en el equilibrio.
- Los constantes K_c y K_p a esa temperatura.

(Canarias 2003)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	NOCl	NO	Cl_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha$	$\frac{1}{2}n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$\frac{1}{2}n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + \frac{1}{2}n\alpha = n(1 + \frac{1}{2}\alpha)$		

Considerando comportamiento ideal, la presión en el equilibrio permite calcular el grado de disociación:

$$1,0 \cdot (1 + \frac{1}{2}\alpha) \text{ mol} = \frac{5,0 \text{ atm} \cdot 10 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 500 \text{ K}} \rightarrow \alpha = 0,44 \rightarrow 44 \%$$

b) El número de moles de cada especie en el equilibrio es:

$$n_{\text{NOCl}} = (1,0 - 1 \cdot 0,44) \text{ mol} = 0,56 \text{ mol NOCl}$$

$$n_{\text{NO}} = (1,0 \cdot 0,44) \text{ mol} = 0,44 \text{ mol NO}$$

$$n_{\text{Cl}_2} = (1,0 - \frac{1}{2} \cdot 0,44) \text{ mol} = 0,22 \text{ mol Cl}_2$$

c) La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}] [\text{Cl}_2]^{1/2}}{[\text{NOCl}]} = \frac{(n_{\text{NO}}) (n_{\text{Cl}_2})^{1/2}}{(n_{\text{NOCl}}) (V)^{1/2}}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{0,44 \cdot (0,22)^{1/2}}{0,56 \cdot (10)^{1/2}} = 0,12$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 1,5 - 1 = 0,5$

Se obtiene, $K_p = K_c (RT)^{1/2}$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 0,12 \cdot (0,082 \cdot 500)^{1/2} = 0,77$$

4.45. A 27 °C y 1,0 atm, el N_2O_4 está parcialmente disociado en NO_2 . Si en estas condiciones la densidad de la mezcla gaseosa es 3,12 g L^{-1} . Calcule:

- El valor del grado de disociación del N_2O_4 .
- La presión parcial de cada gas en el equilibrio.
- Los valores de las constantes K_p y K_c .

(Galicia 2003) (Castilla y León 2014)

El equilibrio a estudiar es:



La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	N_2O_4	NO_2
n_{inicial}	n	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—
n_{formado}	—	$2n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$2n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + 2n\alpha = n(1 + \alpha)$	

a) Considerando comportamiento ideal de la mezcla se puede modificar la ecuación de estado para obtener el valor del grado de disociación en función de la densidad y presión de la mezcla a cierta temperatura:

$$pV = n_{\text{total}} RT \quad \rightarrow \quad pV = n(1 + \alpha)RT \quad \rightarrow \quad pV = \frac{m}{M}(1 + \alpha)RT$$

$$pM = \frac{m}{V}(1 + \alpha)RT \quad \rightarrow \quad pV = \rho(1 + \alpha)RT$$

El valor del grado de disociación del N_2O_4 es:

$$(1 + \alpha) = \frac{(1,0 \text{ atm}) \cdot (92,0 \text{ g mol}^{-1})}{(3,12 \text{ g L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (27 + 273,15) \text{ K}} \quad \rightarrow \quad \alpha = 0,20$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p \cdot y_i$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = p \frac{n(1 - \alpha)}{n(1 + \alpha)} = 1,0 \text{ atm} \cdot \frac{1 - 0,20}{1 + 0,20} = 0,67 \text{ atm}$$

$$p_{\text{NO}_2} = p \frac{2n\alpha}{n(1 + \alpha)} = 1,0 \text{ atm} \cdot \frac{2 \cdot 0,20}{1 + 0,20} = 0,33 \text{ atm}$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(0,33)^2}{0,67} = 0,16$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$

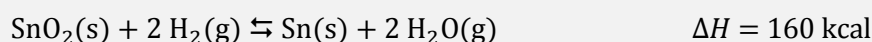
Se obtiene, $K_c = K_p (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 0,16 \cdot [0,082 \cdot (27 + 273,15)]^{-1} = 6,5 \cdot 10^{-3}$$

(En Castilla y León se cambia la temperatura a 25 °C).

4.46. Dada la reacción:



- a) Calcule la constante K_c a 500 °C para el equilibrio anterior sabiendo que una mezcla de las cuatro sustancias dio en equilibrio 0,10 mol de agua y 0,10 mol de hidrógeno molecular en un recipiente de 1,0 L.
- b) ¿Cuánto vale la constante K_p ?
- c) Si al equilibrio anterior se le añaden 3,0 g de dihidrógeno, ¿cuáles serán las nuevas concentraciones de las sustancias en el equilibrio?
- d) Si se aumenta la temperatura, ¿se formará más agua? Conteste de forma razonada.
- e) Si se disminuye la presión, ¿se obtendrá más cantidad de agua o por el contrario se obtendrá más cantidad de hidrógeno?

(Asturias 2003)

a) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2} = \frac{(n_{\text{H}_2\text{O}})^2}{(n_{\text{H}_2})^2}$$

Teniendo en cuenta que el volumen no afecta al valor de la constante de equilibrio K_c :

$$K_c = \frac{(0,10)^2}{(0,10)^2} = 1,0$$

b) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 0$

Se obtiene, $K_p = K_c = 1,0$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si se añaden a la mezcla en equilibrio 3,0 g de H_2 , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma la sustancia añadida, es decir, **hacia la formación de H_2O** .

El número de moles de H_2 añadido es:

$$3,0 \text{ g H}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{2,0 \text{ g H}_2} = 1,5 \text{ mol H}_2$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

	H_2	H_2O
n_{inicial}	(0,10 + 1,5)	0,10
$n_{\text{transformado}}$	$2x$	—
n_{formado}	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$1,6 - 2x$	$0,1 + 2x$

El número de moles transformados es:

$$\frac{(0,10 + 2x)^2}{(1,6 - 2x)^2} = 1,0 \quad \rightarrow \quad 2x = 0,75 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{(0,10 + 0,75) \text{ mol}}{1,0 \text{ L}} = 0,85 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{(1,6 - 0,75) \text{ mol}}{1,0 \text{ L}} = 0,85 \text{ M}$$

d) Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y descienda esta. Como se trata de un proceso endotérmico el equilibrio se desplaza hacia la formación de H_2O , por lo tanto, la cantidad de esta aumenta.

e) Si se disminuye la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que suba esta, es decir, hacia donde aumente el número de moles de gas en el equilibrio. Como se trata de un proceso en el que hay la misma cantidad de gas en productos que en reactivos el equilibrio permanece inalterado, por lo tanto, la cantidad de H_2O permanece constante.

4.47. Considere el equilibrio de descomposición del $\text{SbCl}_5(\text{g})$ establecido a $182\text{ }^\circ\text{C}$:



En un reactor químico se introduce SbCl_5 y se eleva su temperatura hasta $182\text{ }^\circ\text{C}$. Una vez alcanzado el equilibrio, se determina que el porcentaje en volumen de cloro en la mezcla gaseosa es del 10,0 %, siendo la presión en el interior del reactor de 7,46 atm. Calcule:

- Las presiones parciales de cada gas en el equilibrio.
- El valor de K_c y K_p .
- El porcentaje en volumen de Cl_2 si la mezcla se expande hasta 2,00 atm, manteniéndose constante la temperatura.

(Murcia 2003)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	SbCl_5	SbCl_3	Cl_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - x$	x	x

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), la composición en volumen de una mezcla gaseosa coincide con su composición molar. Por lo tanto, si la mezcla contiene un 10,0 % en volumen de Cl_2 , y según la tabla de moles en el equilibrio, se puede escribir que:

$$y_{\text{SbCl}_3} = y_{\text{Cl}_2} = 0,100$$

$$y_{\text{SbCl}_5} = 1 - (y_{\text{SbCl}_3} + y_{\text{Cl}_2}) = 0,800$$

donde y representa la fracción molar de cada componente.

Aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p y_i$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{SbCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = 7,46 \text{ atm} \cdot 0,100 = 0,746 \text{ atm}$$

$$p_{\text{SbCl}_5} = 7,46 \text{ atm} \cdot 0,800 = 5,97 \text{ atm}$$

b) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{SbCl}_3}) (p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{SbCl}_5})}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{0,746 \cdot 0,746}{5,97} = 9,32 \cdot 10^{-2}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_c = K_p (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = (9,32 \cdot 10^{-2}) \cdot [0,082 \cdot (183 + 273,15)]^{-1} = 2,49 \cdot 10^{-3}$$

c) De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales se puede desarrollar la expresión de K_p :

$$K_p = \frac{(p \cdot y_{\text{SbCl}_3}) (p \cdot y_{\text{Cl}_2})}{(p \cdot y_{\text{SbCl}_5})} = p \frac{(y_{\text{SbCl}_3}) (y_{\text{Cl}_2})}{(y_{\text{SbCl}_5})}$$

Llamando y a la fracción molar del Cl_2 en la mezcla gaseosa al alcanzarse el equilibrio, la composición de la mezcla en equilibrio será:

$$y_{\text{SbCl}_3} = y_{\text{Cl}_2} = y$$

$$y_{\text{SbCl}_5} = 1 - (y_{\text{SbCl}_3} + y_{\text{Cl}_2}) = 1 - 2y$$

Sustituyendo estos valores en la expresión de K_p en el caso de una expansión isotérmica hasta un valor de $p = 2,00$ atm:

$$9,32 \cdot 10^{-2} = 2,00 \cdot \frac{y^2}{1 - 2y} \quad \rightarrow \quad y = y_{\text{Cl}_2} = 0,174$$

Como se observa, el valor obtenido para la fracción molar de Cl_2 aumenta, esto es concordante con lo que predice el principio de Le Châtelier, que dice que si desciende la presión en el sistema, este se desplaza en el sentido en el que aumente el número de moléculas de gas en el equilibrio para de esta forma compensar el descenso en la presión.

4.48. Se tiene un sistema en equilibrio formado por C(s) , $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{CH}_4(\text{g})$:



Justifique como se desplaza el equilibrio cuando:

- Aumenta la presión total.
- Aumenta la temperatura.
- Se añade carbono sólido al recipiente.
- Disminuye la presión parcial del metano.

(Valencia 2003)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Su aplicación sirve para ver cómo afectará al sistema en equilibrio cada uno de los cambios propuestos.

- Si se aumenta la presión total a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moles de gas en el equilibrio, en este caso, hacia la formación de $\text{CH}_4(\text{g})$.
- Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el calor añadido y esta descienda. Como se trata de un proceso exotérmico se desplaza hacia la formación de $\text{H}_2(\text{g})$.
- Si se añade C(s) al sistema en el equilibrio, el sistema permanece inalterado, ya que como se trata de una sustancia sólida no aparece en la expresión de la constante de equilibrio y, por lo tanto, sus variaciones no la modifican.

d) Si se disminuye la presión parcial del metano, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, en este caso, hacia la formación de $\text{CH}_4(\text{g})$.

4.49. En un recipiente de 5,00 L se introducen 0,1700 g de NH_3 y 0,7290 g de HCl . Al calentar a 275 °C y, después de alcanzado el equilibrio, se observa la formación de 0,1497 g de NH_4Cl sólido. Calcule las constantes K_c y K_p del equilibrio:



Calcule la composición en el equilibrio en los casos siguientes:

- En un recipiente de 1,00 L se introducen 1,000 g de NH_4Cl y 0,1700 g de NH_3 y se calienta a 275 °C.
- En un recipiente de 3,00 L se introducen 0,100 g de NH_4Cl y 0,1700 g de NH_3 y se calienta a 275 °C.
- En un recipiente de 5,00 L se introducen 0,0680 g de NH_4Cl y 0,2916 g de NH_3 y se calienta a 275 °C.

(Valencia 2003)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_c es:

$$K_c = [\text{NH}_3] [\text{HCl}]$$

Para poder calcular la composición de una mezcla en equilibrio es preciso determinar, previamente, el valor de la constante de equilibrio a esa temperatura.

Las cantidades iniciales de NH_3 y HCl son, respectivamente:

$$0,1700 \text{ g NH}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17,0 \text{ g NH}_3} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol NH}_3$$

$$0,7290 \text{ g HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol HCl}$$

La tabla de moles en equilibrio es:

	NH_4Cl	NH_3	HCl
n_{inicial}	—	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$
$n_{\text{transformado}}$	—	x	x
n_{formado}	x	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	x	$1,00 \cdot 10^{-2} - x$	$2,00 \cdot 10^{-2} - x$

La cantidad de NH_4Cl en el equilibrio permite determinar la concentración de especie transformada:

$$x = 0,1497 \text{ g NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}}{53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}} = 2,80 \cdot 10^{-3} \text{ mol NH}_3$$

Las concentraciones de NH_3 y HCl en el equilibrio son, respectivamente:

$$[\text{NH}_3] = \frac{(1,00 \cdot 10^{-2} - 2,80 \cdot 10^{-3}) \text{ mol NH}_3}{5,00 \text{ L}} = 1,44 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{HCl}] = \frac{(2,00 \cdot 10^{-2} - 2,80 \cdot 10^{-3}) \text{ mol HCl}}{5,00 \text{ L}} = 3,44 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = (1,44 \cdot 10^{-3}) \cdot (3,44 \cdot 10^{-3}) = 4,95 \cdot 10^{-6}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 0 = 2$

Se obtiene, $K_p = K_c (RT)^2$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (4,95 \cdot 10^{-6}) \cdot [0,082 \cdot (275 + 273,15)]^2 = 1,00 \cdot 10^{-2}$$

a) Si inicialmente el sistema contiene, en un recipiente de 1,00 L, 1,000 g de NH_4Cl y, además, 0,1700 g de NH_3 tal que su cantidad inicial es:

$$0,1700 \text{ g NH}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17,0 \text{ g NH}_3} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol NH}_3$$

para que se alcance el equilibrio el sistema se desplaza hacia la formación de HCl , la única especie no presente en el mismo.

La tabla de moles en equilibrio es:

	NH_4Cl	NH_3	HCl
C_{inicial}	n	$1,00 \cdot 10^{-2}$	—
$C_{\text{transformado}}$	x	—	—
C_{formado}	—	x	x
$C_{\text{equilibrio}}$	$n - x$	$1,00 \cdot 10^{-2} + x$	x

Teniendo en cuenta que $V = 1,00 \text{ L}$ y sustituyendo en la expresión de K_c se obtiene la cantidad de especie formada, x :

$$4,95 \cdot 10^{-6} = (1,00 \cdot 10^{-2} + x) \cdot x \quad \rightarrow \quad x = 4,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Las cantidades de las especies presentes en el equilibrio son:

$$(0,1700 \text{ g NH}_3) + (1,00 \cdot 10^{-2} + 4,73 \cdot 10^{-4}) \text{ mol NH}_3 \cdot \frac{17,0 \text{ g NH}_3}{1 \text{ mol NH}_3} = 0,178 \text{ g NH}_3$$

$$4,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol HCl} \cdot \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} = 0,0173 \text{ g HCl}$$

$$(1,000 \text{ g NH}_4\text{Cl}) - \left(4,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}}\right) = 0,975 \text{ g NH}_4\text{Cl}$$

b) Este apartado es idéntico al anterior con las diferencias del volumen del recipiente, 3,00 L, y la cantidad inicial de NH_4Cl que ahora es 0,100 g. Sustituyendo en la expresión de K_c :

$$4,95 \cdot 10^{-6} = \frac{(1,00 \cdot 10^{-2} + x)}{3,00} \cdot \frac{x}{3,00} \quad \rightarrow \quad x = 3,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La masa de NH_4Cl en el equilibrio es:

$$(0,100 \text{ g NH}_4\text{Cl}) - \left(3,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}}\right) = -0,079 \text{ g NH}_4\text{Cl}$$

Como se observa, el resultado obtenido es absurdo, lo cual quiere decir que **la cantidad inicial de NH_4Cl es inferior a la mínima necesaria para** que se alcance el **equilibrio** a esa temperatura en un recipiente con ese volumen.

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{NH}_3}) (p_{\text{HCl}})$$

A partir del valor de K_p se puede calcular cuál debería ser esa cantidad mínima:

$$1,00 \cdot 10^{-2} = (p_{\text{NH}_3}) (p_{\text{HCl}}) \quad \rightarrow \quad p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HCl}} = 0,100 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal para los gases que se forman:

$$x = \frac{0,100 \text{ atm} \cdot 3,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (275 + 273,15) \text{ K}} = 6,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol NH}_3$$

La masa mínima de NH_4Cl que debería contener ese recipiente para que se alcanzase el equilibrio en las condiciones propuestas (275 °C y 3,00 L) es:

$$6,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol NH}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol NH}_3} \cdot \frac{53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}} = 0,357 \text{ g NH}_4\text{Cl}$$

Esta cantidad es superior a la cantidad inicial (0,100 g) contenida en el matraz, por lo tanto, **todo el sólido se descompone y no se alcanza el equilibrio**.

c) Este apartado es como el anterior con la única diferencia del volumen que es 5,00 L. Operando de igual forma, se calcula la cantidad mínima necesaria de NH_4Cl para que se alcance el equilibrio:

$$x = \frac{0,100 \text{ atm} \cdot 5,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (275 + 273,15) \text{ K}} = 1,11 \cdot 10^{-2} \text{ mol NH}_3$$

La masa mínima de NH_4Cl que debería contener ese recipiente para que se alcanzase el equilibrio en las condiciones propuestas (275 °C y 5,00 L) es:

$$1,11 \cdot 10^{-2} \text{ mol NH}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol NH}_3} \cdot \frac{53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}} = 0,595 \text{ g NH}_4\text{Cl}$$

Esta cantidad es superior a la cantidad inicial (0,0680 g) contenida en el matraz, por lo tanto, **todo el sólido se descompone y no se alcanza el equilibrio**.

4.50. A la temperatura T , para el equilibrio:



Indique lo que ocurre en cada uno de los casos siguientes:

- En un recipiente se introducen $\text{CaCO}_3(\text{s})$, $\text{CaO}(\text{s})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$ a una presión b , donde $b > a$.
- En un recipiente se introducen $\text{CaCO}_3(\text{s})$, y $\text{CO}_2(\text{g})$ a una presión b , donde $b > a$.
- En un recipiente se introducen $\text{CaCO}_3(\text{s})$, $\text{CaO}(\text{s})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$ a una presión b , donde $b < a$.
- En un recipiente se introducen $\text{CaCO}_3(\text{s})$, y $\text{CO}_2(\text{g})$ a una presión b , donde $b < a$.

(Valencia 2003) (Valencia 2004)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante de equilibrio K_p es:

$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$

a) El recipiente contiene todas las especies y el valor del cociente de reacción es, $Q_p = b$.

Como $Q_p > K_p$, para que se alcance el equilibrio Q_c debe hacerse menor, disminuyendo el numerador y aumentando el denominador, motivo por el que **el sistema se desplaza hacia la formación de CaCO_3** .

b) El recipiente contiene solo $\text{CaCO}_3(\text{s})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ y el cociente de reacción, $Q_p = b$.

Como $Q_p > K_p$, para que se alcance el equilibrio Q_c debe hacerse menor, disminuyendo el numerador y aumentando el denominador, motivo por el que el sistema se desplaza hacia la formación de CaCO_3 , pero al faltar dentro del recipiente la especie CaO **es imposible que se alcance el equilibrio**.

c) El recipiente contiene todas las especies y el cociente de reacción, $Q_p = b$.

Como $Q_p < K_p$, para que se alcance el equilibrio Q_c debe hacerse mayor, aumentando el numerador y disminuyendo el denominador, motivo por el que **el sistema se desplaza hacia la formación de CaO(s) y $\text{CO}_2(\text{g})$** , siempre que exista una mínima cantidad de CaCO_3 para que se alcance el equilibrio en las condiciones de V y T fijadas.

d) El recipiente contiene solo $\text{CaCO}_3(\text{s})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ y el cociente de reacción, $Q_p = b$.

Como $Q_p < K_p$, para que se alcance el equilibrio Q_c debe hacerse mayor, aumentando el numerador y disminuyendo el denominador, motivo por el que **el sistema se desplaza hacia la formación de CaO(s) y $\text{CO}_2(\text{g})$** , siempre que exista una mínima cantidad de CaCO_3 para que se alcance el equilibrio en las condiciones de V y T fijadas.

4.51. La descomposición del HgO(s) a $420\text{ }^\circ\text{C}$ se realiza según la reacción:



Se introduce en un matraz una cierta cantidad de HgO y se calienta a $420\text{ }^\circ\text{C}$. La presión en el interior del matraz una vez establecido el equilibrio es de $0,510\text{ atm}$. Calcule:

a) La constante de equilibrio K_p del proceso anterior.

b) La cantidad de HgO que se ha descompuesto si el matraz tiene una capacidad de $5,00\text{ L}$.

(Cádiz 2003)

a) Según la estequiometría de la reacción, la cantidad y la presión parcial del Hg es el doble de la de O_2 ; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left. \begin{array}{l} p_{\text{total}} = p_{\text{O}_2} + p_{\text{Hg}} \\ p_{\text{Hg}} = 2 p_{\text{O}_2} \end{array} \right\} \rightarrow p_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{total}}}{3} = \frac{0,510\text{ atm}}{3} = 0,170\text{ atm}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{Hg}})^2 (p_{\text{O}_2})$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (2 \cdot 0,170)^2 \cdot 0,170 = 0,0197$$

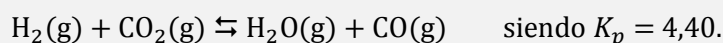
b) Considerando comportamiento ideal, la cantidad de O_2 formado es:

$$x = \frac{0,170\text{ atm} \cdot 5,00\text{ L}}{(0,082\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \cdot (420 + 273,15)\text{ K}} = 1,50 \cdot 10^{-2}\text{ mol O}_2$$

Relacionando O_2 con HgO se obtiene la cantidad de esta sustancia que se ha descompuesto:

$$1,50 \cdot 10^{-2}\text{ mol O}_2 \cdot \frac{2\text{ mol HgO}}{1\text{ mol O}_2} \cdot \frac{216,6\text{ g HgO}}{1\text{ mol HgO}} = 6,50\text{ g HgO}$$

4.52. Se introducen 0,50 mol de H_2 y 0,50 mol de CO_2 en un recipiente de 2,34 L a 2 000 K, alcanzándose el equilibrio:



Calcule la concentración de cada especie en el equilibrio.

(Canarias 2004)

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 0$

Se obtiene, $K_p = K_c = 4,40$

La tabla de moles en el equilibrio es:

	CO_2	H_2	CO	H_2O
n_{inicial}	0,50	0,50	—	—
$n_{\text{transformado}}$	—	—	x	x
n_{formado}	x	x	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,50 - x$	$0,50 - x$	x	x

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = \frac{\left(\frac{n_{\text{CO}}}{V}\right)\left(\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{\text{CO}_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{\text{H}_2}}{V}\right)} = \frac{(n_{\text{CO}})(n_{\text{H}_2\text{O}})}{(n_{\text{CO}_2})(n_{\text{H}_2})}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c se obtiene la cantidad de especie formada, x :

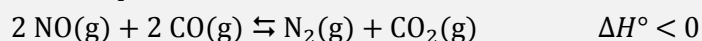
$$4,40 = \frac{x^2}{(0,50 - x)^2} \quad \rightarrow \quad x = 0,34 \text{ mol}$$

Las concentraciones de todas las especies en el equilibrio son:

$$[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{0,34 \text{ mol}}{2,34 \text{ L}} = 0,15 \text{ M}$$

$$[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = \frac{(0,50 - 0,34) \text{ mol}}{2,34 \text{ L}} = 0,068 \text{ M}$$

4.53. Para el equilibrio:



Indique tres formas de actuar sobre el equilibrio que reduzcan la formación de CO, un gas extremadamente tóxico.

(Canarias 2004)

Para **reducir la cantidad de CO** presente en el sistema **se debe desplazar** el equilibrio **de forma** que se consuma esta sustancia y **se forme más CO_2** .

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

- Si disminuye la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se desprenda calor y aumente esta. Como se trata de un proceso exotérmico, se desplaza hacia la formación de CO_2 .
- Si aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya la cantidad de gas presente en el equilibrio, en este caso, hacia la formación de CO_2 .
- Si extrae CO_2 , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el de la formación de CO_2 , por tanto la cantidad de CO disminuye.

4.54. El sulfato de cobre(II) pentahidrato absorbe energía a $23\text{ }^\circ\text{C}$ y se transforma de forma espontánea en sulfato de cobre trihidrato y vapor de agua. Entre ambos sólidos se establece, dentro de un recipiente cerrado a $23\text{ }^\circ\text{C}$, un equilibrio cuya K_p es $1,0 \cdot 10^{-4}$ atm.

- Escriba la reacción química del proceso.
- Calcule la presión (mmHg) del vapor de agua al alcanzarse el equilibrio.
- ¿En qué sentido se desplazará la reacción si se eleva la temperatura?
- Conociendo que la presión de vapor del agua pura a $23\text{ }^\circ\text{C}$ es de 23,8 mmHg, razone en qué sentido se desplazará la reacción anterior si la mezcla en equilibrio a $23\text{ }^\circ\text{C}$ se deposita en un recipiente cerrado con una humedad relativa del 50 %.

(Asturias 2004) (Galicia 2006) (Murcia 2008)

- La ecuación química correspondiente al equilibrio es:



- Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{H}_2\text{O}})^2$$

De la expresión anterior se obtiene que la presión de vapor del agua en el equilibrio es:

$$1,0 \cdot 10^{-4} = (p_{\text{H}_2\text{O}})^2 \quad \rightarrow \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ atm} \cdot \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 7,6 \text{ mmHg}$$

- El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

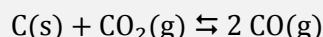
Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y esta disminuya. Como se trata de un proceso endotérmico se desplaza hacia la formación de H_2O .

- Si la mezcla en equilibrio se introduce en un recipiente con una humedad relativa del 50 % quiere decir que el vapor de agua que contiene el recipiente ejerce una presión:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5 \cdot (23,8 \text{ mmHg}) = 11,9 \text{ mmHg}$$

Como el valor de la presión inicial (11,9 mmHg) es mayor que la presión de equilibrio (7,6 mmHg) el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, es decir, hacia la formación de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

4.55. En un recipiente de volumen fijo se calentó a 1.000 K una mezcla de carbono y dióxido de carbono. Una vez alcanzado el equilibrio, se analizó la mezcla gaseosa existente y se encontró un 40,0 % en volumen de CO₂. Sabiendo que a dicha temperatura, $K_p = 13,5$ para el equilibrio:



Calcule:

- La presión que se medirá en el recipiente.
- La concentración molar de los gases de la mezcla.
- ¿Cómo afectará un aumento de presión a este equilibrio si se mantiene constante la temperatura?

(Murcia 2004)

a) En el equilibrio se tiene una mezcla formada por dos gases, CO₂ y CO. Si la mezcla contiene un 40,0 % en volumen de CO₂, el 60,0 % restante corresponde al CO.

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), en una mezcla gaseosa la composición en volumen coincide con la composición molar, por lo tanto, las fracciones molares respectivas serán:

$$y_{\text{CO}_2} = 0,400 \quad y_{\text{CO}} = 1 - y_{\text{CO}_2} = 0,600$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}}$$

Aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales, se puede desarrollar la expresión de K_p :

$$K_p = \frac{(p y_{\text{CO}})^2}{p y_{\text{CO}_2}} = p \frac{(y_{\text{CO}})^2}{y_{\text{CO}_2}}$$

Sustituyendo los valores dados se obtiene el valor de presión de la mezcla:

$$13,5 = p \cdot \frac{(0,600)^2}{0,400} \quad \rightarrow \quad p = 15,0 \text{ atm}$$

b) Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{CO}_2} = 15,0 \text{ atm} \cdot 0,400 = 6,00 \text{ atm}$$

$$p_{\text{CO}} = 15,0 \text{ atm} \cdot 0,600 = 9,00 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, las concentraciones de los gases en el equilibrio son:

$$[\text{CO}_2] = \frac{6,00 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}} = 0,0732 \text{ M}$$

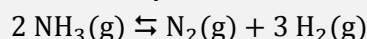
$$[\text{CO}] = \frac{9,00 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}} = 0,110 \text{ M}$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si se aumenta la presión a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moles de gas en el equilibrio, en este caso, hacia la formación de CO₂.

4.56. A 400 °C y una presión total de 10,0 atm, el amoníaco está disociado en un 98,0 %. Calcule las constantes K_c y K_p del equilibrio:



(Valencia 2004)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	NH ₃	N ₂	H ₂
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$\frac{1}{2} n\alpha$	$\frac{3}{2} n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$\frac{1}{2} n\alpha$	$\frac{3}{2} n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + \frac{1}{2} n\alpha + \frac{3}{2} n\alpha = n(1 + \alpha)$		

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p y_i$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{NH}_3} = p \frac{n(1 - \alpha)}{n(1 + \alpha)} = 10,0 \text{ atm} \cdot \frac{(1 - 0,980)}{(1 + 0,980)} = 0,101 \text{ atm}$$

$$p_{\text{N}_2} = p \frac{n\alpha}{2n(1 + \alpha)} = 10,0 \text{ atm} \cdot \frac{0,980}{2 \cdot (1 + 0,980)} = 2,47 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2} = p \frac{3n\alpha}{2n(1 + \alpha)} = 10,0 \text{ atm} \cdot \frac{3 \cdot 0,980}{2 \cdot (1 + 0,980)} = 7,42 \text{ atm}$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{N}_2}) (p_{\text{H}_2})^3}{(p_{\text{NH}_3})^2}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{2,47 \cdot (7,42)^3}{(0,101)^2} = 9,89 \cdot 10^4$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

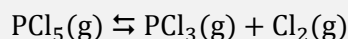
siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = (1 + 3) - 2 = 2$

Se obtiene, $K_c = K_p (RT)^{-2}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = (9,89 \cdot 10^4) \cdot [0,082 \cdot (400 + 273,15) \text{ K}]^{-2} = 32,4$$

4.57. Se introducen 14,2 g de PCl_5 en un recipiente cerrado de 0,50 L a 32 °C. Alcanzado el equilibrio, un análisis revela que se ha descompuesto el 50 % del PCl_5 según la reacción:



Calcule:

- Concentraciones de cada componente en el equilibrio.
- La constante K_p .
- Porcentaje de disociación y presiones parciales cuando se duplica el volumen.

(Córdoba 2004) (Córdoba 2014)

a) El número de moles iniciales de PCl_5 es:

$$n = 14,2 \text{ g PCl}_5 \cdot \frac{1 \text{ mol PCl}_5}{208,5 \text{ g PCl}_5} = 0,0681 \text{ mol PCl}_5$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$		

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = \frac{(0,0681 \text{ mol}) \cdot 0,50}{0,50 \text{ L}} = 0,068 \text{ M}$$

$$[\text{PCl}_5] = \frac{(0,068 \text{ mol}) \cdot (1 - 0,50)}{0,50 \text{ L}} = 0,068 \text{ M}$$

b) La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{0,068 \cdot 0,068}{0,068} = 0,068$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_p = K_c (RT)$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 0,068 \cdot [0,082 \cdot (32 + 273,15)] = 1,7$$

c) Si se duplica el volumen a temperatura constante, $V = 1,0 \text{ L}$, el grado de disociación al alcanzarse de nuevo el equilibrio se puede obtener a partir de la expresión de K_c :

$$K_c = \frac{\left(\frac{n\alpha}{V}\right) \left(\frac{n\alpha}{V}\right)}{\left(\frac{n(1-\alpha)}{V}\right)} = \frac{n\alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

El valor del grado de disociación es:

$$0,068 = \frac{0,0681 \alpha^2}{1,0 \cdot (1-\alpha)} \quad \rightarrow \quad \alpha = 0,62 \rightarrow 62 \%$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{Cl}_2} = p_{\text{PCl}_3} = \frac{[(0,0681 \text{ mol}) \cdot 0,62] \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (32 + 273,15) \text{ K}}{1,0 \text{ L}} = 1,1 \text{ atm}$$

$$p_{\text{PCl}_5} = \frac{[0,0681 \text{ mol} \cdot (1 - 0,62)] \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (32 + 273,15) \text{ K}}{1,0 \text{ L}} = 0,65 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla gaseosa es:

$$p_{\text{total}} = p_{\text{PCl}_3} + p_{\text{Cl}_2} + p_{\text{PCl}_5} = (1,1 + 1,1 + 0,65) \text{ atm} = 2,9 \text{ atm}$$

4.58. La constante de equilibrio del proceso en estado gaseoso:



A dicha temperatura y en un recipiente de 3,00 L de capacidad, inicialmente vacío, se introducen 1,00 mol de A y 1,00 mol de B. Calcule:

- La concentración de la especie C en el equilibrio.
- Las presiones inicial y de equilibrio en el recipiente.
- La constante K_p .

(Castilla y León 2004) (Cádiz 2007)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	A	B	C
n_{inicial}	1,00	1,00	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$1,00 - x$	$1,00 + x$	x
n_{total}	$(1,00 - x) + (1,00 + x) + x = (2,00 + x)$		

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[B][C]}{[A]} =$$

A partir de K_c se obtiene el valor de x , número de moles transformados:

$$4,00 = \frac{\frac{(1,00 + x)}{3,00} \cdot \frac{x}{3,00}}{\frac{(1,00 - x)}{3,00}} \quad \rightarrow \quad x = 0,866 \text{ mol}$$

La concentración de C en el equilibrio es:

$$[C] = \frac{0,866 \text{ mol}}{3,00 \text{ L}} = 0,289 \text{ M}$$

b) Considerando comportamiento ideal, los valores de las presiones de la mezcla gaseosa inicial y en el equilibrio son, respectivamente:

$$p_0 = \frac{(1,00 + 1,00) \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (27 + 273,15) \text{ K}}{3,00 \text{ L}} = 16,4 \text{ atm}$$

$$p = \frac{(2,00 + 0,866) \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (27 + 273,15) \text{ K}}{3,00 \text{ L}} = 23,5 \text{ atm}$$

c) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

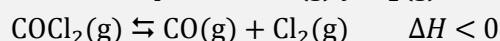
siendo, $\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = (1 + 1) - 1 = 1$

Se obtiene, $K_p = K_c (RT)$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 4,00 \cdot [0,082 \cdot (27 + 273,15) \text{ K}] = 98,4$$

4.59. El fosgeno, COCl_2 , es un importante producto intermedio en la fabricación de algunos plásticos. A 500°C se descompone en $\text{CO}(\text{g})$ y $\text{Cl}_2(\text{g})$ estableciéndose el siguiente equilibrio:



a) A 500°C , y una vez alcanzado el equilibrio, las presiones parciales de CO , Cl_2 y COCl_2 son $0,413 \text{ atm}$, $0,237 \text{ atm}$ y $0,217 \text{ atm}$, respectivamente. Calcule el valor de las constantes K_p y K_c a 500°C .

b) Inicialmente, un matraz de $5,00 \text{ L}$ contiene COCl_2 , Cl_2 y CO a las presiones parciales de $0,689 \text{ atm}$, $0,250 \text{ atm}$ y $0,333 \text{ atm}$, respectivamente:

b1) Justifique que en esas condiciones el sistema no está en equilibrio.

b2) Después de establecerse el equilibrio a 500°C , la presión parcial de COCl_2 es $0,501 \text{ atm}$. Calcule las presiones parciales de CO y Cl_2 en el equilibrio.

b3) Calcule las concentraciones molares de cada una de las especies en el equilibrio.

b4) Calcule el grado de disociación del COCl_2 .

c) ¿En qué sentido se desplazará el sistema en equilibrio si?

c1) El sistema se expande.

c2) Se añade He .

c3) Se elimina Cl_2 .

c4) Se aumenta la temperatura.

(Sevilla 2004)

a) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}}) (p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{COCl}_2})}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{0,413 \cdot 0,237}{0,217} = 0,451$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_c = K_p (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 0,451 \cdot [0,082 \cdot (500 + 273,15)]^{-1} = 7,11 \cdot 10^{-3}$$

b1) Para saber si el sistema se encuentra en equilibrio en las condiciones propuestas, se calcula el valor del cociente de reacción, Q_p , y se compara con el valor de K_p :

$$Q_p = \frac{(p_{\text{CO}})_0 (p_{\text{Cl}_2})_0}{(p_{\text{COCl}_2})_0} = \frac{0,333 \cdot 0,250}{0,689} = 0,121$$

Como se observa, $Q_p \neq K_p$, por lo tanto, **el sistema no se encuentra en equilibrio**.

Para que **se alcance el equilibrio** a la misma temperatura, el valor de Q_p debe aumentar hasta igualarse al valor de K_p . Para ello p_{CO} y p_{Cl_2} deben aumentar y p_{COCl_2} debe disminuir, por lo tanto, el sistema **debe desplazarse hacia la formación de CO y Cl₂**.

b2) La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

	COCl ₂	CO	Cl ₂
p_{inicial}	0,689	0,333	0,250
$p_{\text{transformado}}$	p	—	—
p_{formado}	—	p	p
$p_{\text{equilibrio}}$	$0,689 - p$	$0,333 + p$	$0,250 + p$

La presión parcial del fosgeno en el equilibrio permite calcular la cantidad de sustancia transformada:

$$p_{\text{COCl}_2} = (0,689 - p) = 0,501 \text{ atm} \quad \rightarrow \quad p = 0,188 \text{ atm}$$

Las presiones parciales de las otras especies son:

$$p_{\text{CO}} = (0,333 + 0,188) \text{ atm} = 0,521 \text{ atm}$$

$$p_{\text{Cl}_2} = (0,250 + 0,188) \text{ atm} = 0,438 \text{ atm}$$

b3) Considerando comportamiento ideal, las concentraciones de las especies en equilibrio son:

$$[\text{COCl}_2] = \frac{p_{\text{COCl}_2}}{RT} = \frac{0,501 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (500 + 273,15) \text{ K}} = 7,90 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{CO}] = \frac{p_{\text{CO}}}{RT} = \frac{0,521 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (500 + 273,15) \text{ K}} = 8,22 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}_2] = \frac{p_{\text{Cl}_2}}{RT} = \frac{0,438 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (500 + 273,15) \text{ K}} = 6,91 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

b4) El grado de disociación, α , se obtiene relacionando la presión (moles) de fosgeno disociado con la presión (moles) de fosgeno inicial:

$$\alpha = \frac{n_{\text{COCl}_2} (\text{disociado})}{n_{\text{COCl}_2} (\text{inicial})} = \frac{p}{(p_{\text{COCl}_2})_0}$$

El grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{0,188 \text{ atm}}{0,689 \text{ atm}} = 0,273 \rightarrow 27,3 \%$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

c1) Si el sistema se expande, **baja la presión**, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema **se desplaza** en el sentido en el que esta suba, es decir, hacia donde aumente el número de moles de gas en el equilibrio, en este caso, **hacia la formación de CO y Cl₂**.

c2) Si se añade He (gas inerte) al sistema puede hacerse de dos formas:

- a V cte: solo **aumenta la presión total** del sistema por adición de un nuevo componente gaseoso sin que se produzca modificación del equilibrio.
- a p cte: se produce un aumento del volumen a T cte. Esta **situación es la misma que la del apartado c1)**.

c3) Si se elimina cloro, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema **se desplaza** en el sentido en el que se reponga el cloro extraído, en este caso, **hacia la formación de CO y Cl₂**.

c4) Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplazará en el sentido en el que se consuma calor y esta descienda. Como se trata de un **proceso exotérmico se desplaza hacia la formación de COCl₂**.

También se puede explicar por medio de la ecuación de van't Hoff (1884) permite estudiar la variación de la constante K_p con la temperatura:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Sabiendo que $\Delta H < 0$ (proceso exotérmico) y si:

$$T_2 < T_1 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) < 0$$

Entonces se cumple que:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} > 0 \quad \rightarrow \quad K_{p_2} > K_{p_1} \quad \text{si } K_p \text{ disminuye, el sistema se desplaza hacia los reactivos.}$$

4.60. El COCl₂ gaseoso se disocia a 1 000 K según el equilibrio:



Calcule el valor de K_p cuando la presión del sistema en equilibrio es 1,0 atm y el grado de disociación del 49 %.

(Canarias 2004) (O.Q.L. Galicia 2014)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	COCl ₂	CO	Cl ₂
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$		

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}}) (p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{COCl}_2})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión anterior queda como:

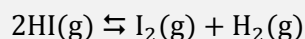
$$K_p = \frac{(p \gamma_{\text{CO}}) (p \gamma_{\text{Cl}_2})}{(p \gamma_{\text{COCl}_2})} = p \frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)} \frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 1 \cdot \frac{(0,49)^2}{1 - (0,49)^2} = 0,32$$

(En Galicia 2014 se propone como cuestión multirrespuesta).

4.61. Calcule el grado de disociación del yoduro de hidrógeno a 400 °C, según la reacción:



si la constante de equilibrio K_p , a esa temperatura, vale 64,0.

(Extremadura 2005)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	HI	I ₂	H ₂
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$\frac{1}{2} n\alpha$	$\frac{1}{2} n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$\frac{1}{2} n\alpha$	$\frac{1}{2} n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + \frac{1}{2} n\alpha + \frac{1}{2} n\alpha = n$		

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{I}_2}) (p_{\text{H}_2})}{(p_{\text{HI}})^2}$$

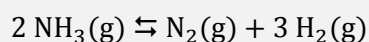
De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión de K_p queda como:

$$K_p = \frac{(p \gamma_{\text{I}_2}) (p \gamma_{\text{H}_2})}{(p \gamma_{\text{HI}})^2} = \frac{\left(\frac{\frac{1}{2} n\alpha}{n}\right) \left(\frac{\frac{1}{2} n\alpha}{n}\right)}{\frac{[n(1-\alpha)]^2}{n^2}} = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha^2)}$$

El valor del grado de disociación es:

$$64,0 = \frac{\alpha^2}{4 \cdot (1 - \alpha^2)} \quad \rightarrow \quad \alpha = 0,998 \quad \rightarrow \quad 99,8 \%$$

4.62. Se sabe que a 150 °C y 200 atm el amoníaco se disocia en un 30,0 % según:



Calcule:

- La concentración de cada especie en el equilibrio.
- La constante K_c .
- La constante K_p .
- ¿En qué sentido se desplazará el equilibrio si se adicionan al sistema 3,0 mol de He, manteniendo constantes la temperatura y el volumen? Justifique la respuesta.

(Murcia 2005)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	NH ₃	N ₂	H ₂
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$\frac{1}{2} n\alpha$	$\frac{3}{2} n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$\frac{1}{2} n\alpha$	$\frac{3}{2} n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + \frac{1}{2} n\alpha + \frac{3}{2} n\alpha = n(1 + \alpha)$		

De acuerdo con la ley de Dalton las presiones parciales (1801):

$$p_i = p y_i$$

Los valores de las presiones parciales son:

$$p_{\text{NH}_3} = p \frac{n(1 - \alpha)}{n(1 + \alpha)} = 200 \text{ atm} \cdot \frac{(1 - 0,300)}{(1 + 0,300)} = 108 \text{ atm}$$

$$p_{\text{N}_2} = p \frac{n\alpha}{2n(1 + \alpha)} = 200 \text{ atm} \cdot \frac{0,300}{2 \cdot (1 + 0,300)} = 23,1 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2} = p \frac{3n\alpha}{2n(1 + \alpha)} = 200 \text{ atm} \cdot \frac{3 \cdot 0,300}{2 \cdot (1 + 0,300)} = 69,2 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{NH}_3] = \frac{108 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (150 + 273,15) \text{ K}} = 3,11 \text{ M}$$

$$[\text{N}_2] = \frac{23,1 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (150 + 273,15) \text{ K}} = 0,666 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{69,2 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (150 + 273,15) \text{ K}} = 1,99 \text{ M}$$

b) La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{N}_2] [\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{0,666 \cdot (1,99)^3}{(3,11)^2} = 0,543$$

c) La expresión de la constante K_p es:

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

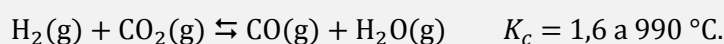
El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{23,1 \cdot (69,2)^3}{(108)^2} = 6,56 \cdot 10^2$$

d) Al añadir 3,0 mol de He (gas inerte) a volumen y temperatura constantes, solo **aumenta la presión del sistema** en equilibrio por adición del nuevo componente gaseoso **y el equilibrio no se desplaza en ningún sentido**.

(En Galicia 2001 y Valencia 2004 se propone un problema similar pero a 400 °C, 10 atm y 98 % de disociación).

4.63. Para la reacción:



Un recipiente de 1,0 L contiene inicialmente una mezcla de 0,20 mol de H_2 , 0,30 mol de CO_2 , 0,40 mol de H_2O y 0,40 mol de CO a 990 °C.

a) Justifique por qué esa mezcla no está en equilibrio.

b) Si la mezcla reacciona llegando al equilibrio a 990 °C, calcule las concentraciones de cada gas.

(Galicia 2005)

a) Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, Q_c , para saber si el sistema se encuentra en equilibrio. Teniendo en cuenta que $V = 1,0$ L y que no afecta a los cálculos:

$$Q_c = \frac{[CO]_0 [H_2O]_0}{[CO_2]_0 [H_2]_0} = \frac{0,40 \cdot 0,40}{0,30 \cdot 0,20} = 2,7$$

Como se observa, $Q_c \neq K_c$, por lo tanto, **la mezcla no está en equilibrio**.

b) Para que **se alcance el equilibrio** a la misma temperatura, el valor de Q_c debe disminuir hasta igualarse al valor de K_c . Para ello $[CO_2]$ y $[H_2]$ deben aumentar y $[CO]$ y $[H_2O]$ deben disminuir, por lo tanto, el equilibrio **se desplaza hacia la izquierda**.

	CO_2	H_2	CO	H_2O
n_{inicial}	0,20	0,30	0,40	0,40
$n_{\text{transformado}}$	—	—	x	x
n_{formado}	x	x	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,20 + x$	$0,30 + x$	$0,40 - x$	$0,40 - x$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[CO] [H_2O]}{[CO_2] [H_2]} = \frac{\left(\frac{n_{CO}}{V}\right) \left(\frac{n_{H_2O}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{CO_2}}{V}\right) \left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)} = \frac{(n_{CO}) (n_{H_2O})}{(n_{CO_2}) (n_{H_2})}$$

El número de moles transformados es:

$$1,6 = \frac{(0,40 - x)^2}{(0,20 + x) \cdot (0,30 + x)} \quad \rightarrow \quad x = 0,039 \text{ mol}$$

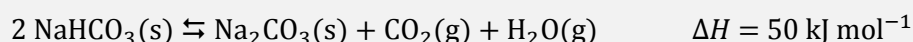
Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{(0,40 - 0,039) \text{ mol}}{1,0 \text{ L}} = 0,36 \text{ M}$$

$$[\text{CO}_2] = \frac{(0,30 + 0,039) \text{ mol}}{1,0 \text{ L}} = 0,34 \text{ M} \quad [\text{H}_2] = \frac{(0,20 + 0,039) \text{ mol}}{1,0 \text{ L}} = 0,24 \text{ M}$$

(Problema similar al propuesto en Canarias 2004).

4.64. Se introdujo cierta cantidad de NaHCO_3 en un recipiente vacío. A 120°C se estableció el siguiente equilibrio:



cuando la presión era $1\,720 \text{ mmHg}$. Calcule:

- Las presiones parciales del CO_2 y H_2O en el equilibrio.
- El valor de las constantes K_c y K_p .
- Las concentraciones de las sustancias en el equilibrio.
- Si se añade $1,00 \text{ g}$ de NaHCO_3 , ¿qué le ocurrirá a la cantidad de CO_2 ?
- Si se quiere obtener más cantidad de agua, ¿qué se puede hacer?
- ¿Hacia dónde se desplaza el equilibrio si se añade un catalizador?

(Asturias 2005)

a) Según la estequiometría de la reacción, las cantidades y las presiones parciales de CO_2 y H_2O en el equilibrio son iguales; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left. \begin{array}{l} p_{\text{total}} = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} \\ p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} \end{array} \right\} \rightarrow p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{total}}}{2} = \frac{1\,720 \text{ mmHg}}{2} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 1,132 \text{ atm}$$

b) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{CO}_2}) (p_{\text{H}_2\text{O}})$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (1,132)^2 = 1,281$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = (1 + 1) - 0 = 2$

Se obtiene, $K_c = K_p (RT)^{-2}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 1,132 \cdot [0,082 \cdot (120 + 273,15) \text{ K}]^{-2} = 1,089 \cdot 10^{-3}$$

c) Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión parcial se obtiene la concentración en el equilibrio:

$$[\text{H}_2\text{O}] = [\text{CO}_2] = \frac{1,132 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (120 + 273,15) \text{ K}} = 0,0351 \text{ M}$$

d) Se trata de un equilibrio heterogéneo por lo que el NaHCO_3 no aparece en la expresión de la constante K_p , esto quiere decir que es necesaria una cantidad mínima de esta sustancia para que se alcance el

equilibrio en un recipiente de ese volumen a esa temperatura, por lo tanto, **si se añade más NaHCO_3 el equilibrio permanece inalterado.**

Si la temperatura permanece constante, el valor de la constante de equilibrio no cambia, luego la presión en el recipiente sería la misma.

e) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Para obtener más H_2O , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, es necesario extraer cualquiera de los dos productos gaseosos ya que el sistema se desplazará en el sentido en el que se repongan estas sustancias.

f) La **adición de un catalizador** disminuye por igual las energías de activación de las reacciones directa e inversa con lo que **se consigue que la reacción sea más rápida sin alterar para nada el equilibrio.**

4.65. El fosgeno, COCl_2 , se descompone a elevada temperatura dando monóxido de carbono, CO , y cloro, Cl_2 . En una experiencia se inyecta 0,631 g de fosgeno en un recipiente cerrado de 432 cm^3 de capacidad a 1.000 K. Se alcanza el siguiente equilibrio:



Cuando se ha establecido el equilibrio se observa que la presión total del recipiente es igual a 2,175 atm. Calcule:

- Las constantes de equilibrio K_c y K_p .
- La presión parcial de cada gas.

(Cádiz 2005)

a) El número de moles iniciales de COCl_2 es:

$$n = 0,631 \text{ g COCl}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol COCl}_2}{99,0 \text{ g COCl}_2} = 6,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol COCl}_2$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

	COCl_2	CO	Cl_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - x$	x	x
n_{total}	$(n - x) + x + x = (n + x)$		

Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión de la mezcla se puede obtener el número de moles transformados:

$$(6,37 \cdot 10^{-3} + x) = \frac{2,175 \text{ atm} \cdot 432 \text{ cm}^3}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1\,000 \text{ K}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ cm}^3} \rightarrow x = 5,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{Cl}_2][\text{CO}]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)\left(\frac{x}{V}\right)}{\frac{(n-x)}{V}} = \frac{x^2}{(n-x)V}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{(5,09 \cdot 10^{-3})^2}{(6,37 \cdot 10^{-3} - 5,09 \cdot 10^{-3}) \cdot 0,432} = 4,68 \cdot 10^{-2}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = (1 + 1) - 1 = 1$

Se obtiene, $K_p = K_c (RT)^2$

El valor de la constante K_p es:

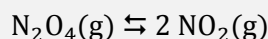
$$K_p = (4,68 \cdot 10^{-2}) \cdot (0,082 \cdot 1\,000 \text{ K})^2 = 3,84$$

b) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{Cl}_2} = p_{\text{CO}} = \frac{(5,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}}{0,432 \text{ L}} = 0,965 \text{ atm}$$

$$p_{\text{COCl}_2} = \frac{(6,37 \cdot 10^{-3} - 5,09 \cdot 10^{-3}) \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}}{0,432 \text{ L}} = 0,245 \text{ atm}$$

4.66. Cuando en un matraz de 1,00 L se introducen 0,0700 mol de N_2O_4 y se calienta a 35 °C tiene lugar la siguiente reacción:



Cuando se alcanza el equilibrio, la presión total de la mezcla es de 2,17 atm. Calcule:

- El grado de disociación.
- La presión parcial del NO_2 en el equilibrio.
- El valor de la constante K_c .

(Canarias 2005)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	N_2O_4	NO_2
n_{inicial}	n	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—
n_{formado}	—	$2n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$2n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + 2n\alpha = n(1 + \alpha)$	

Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión de la mezcla en equilibrio se puede obtener el grado de disociación del N_2O_4 :

$$0,0700 \cdot (1 + \alpha) \text{ mol} = \frac{2,17 \text{ atm} \cdot 1,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (35 + 273,15) \text{ K}} \rightarrow \alpha = 0,227 \rightarrow 22,7 \%$$

b) Considerando comportamiento ideal, la presión parcial del NO_2 en el equilibrio es:

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{(2 \cdot 0,0700 \cdot 0,227) \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (35 + 273,15) \text{ K}}{1,00 \text{ L}} = 0,803 \text{ atm}$$

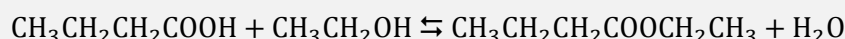
c) La expresión de la constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{\frac{(2n\alpha)^2}{V^2}}{\frac{n(1-\alpha)}{V}} = \frac{4n\alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

Teniendo en cuenta que $V = 1,00 \text{ L}$, el valor de la constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = \frac{4 \cdot 0,0700 \cdot (0,227)^2}{1 - 0,227} = 1,87 \cdot 10^{-2}$$

4.67. Los ésteres se utilizan en la elaboración de aditivos alimentarios debido a su característico olor a frutas. El butanoato de etilo proporciona el sabor a piña tropical y se obtiene mediante la siguiente reacción:



En un recipiente se introducen 1,0 mol de ácido butanoico y 1,0 mol de etanol a 293 K. Una vez que se ha alcanzado el equilibrio la mezcla resultante contiene 0,67 mol de éster y 0,67 mol de agua. Calcule:

- Los moles de etanol y ácido butanoico que han quedado sin reaccionar en el equilibrio.
- El valor de la constante K_c .

(Canarias 2005)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	H_2O
n_{inicial}	1,0	1,0	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	x	—	—
n_{formado}	—	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$1,0 - x$	$1,0 - x$	x	x

La cantidad de sustancia formada, $x = 0,67 \text{ mol}$, permite calcular las cantidades de reactivos en el equilibrio:

$$(1 - 0,67) \text{ mol} = 0,33 \text{ mol } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} = 0,33 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}$$

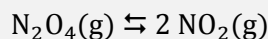
b) La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}] [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]}$$

Teniendo en cuenta que el volumen no afecta, el valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{0,67 \cdot 0,67}{0,33 \cdot 0,33} = 4,1$$

4.68. En un recipiente de 1,00 L y a 100 °C se encontró que las concentraciones de N_2O_4 y NO_2 eran, respectivamente, 0,10 M y 0,12 M. Si $K_c = 0,212$ para la reacción:



- Razone si el sistema se encuentra en equilibrio. Si no lo está, ¿cómo deben variar las concentraciones de ambas sustancias para que se alcance el equilibrio a esa temperatura?
- Calcule las concentraciones de NO_2 y N_2O_4 en el equilibrio.
- Calcule K_p y las presiones en el equilibrio.

(Córdoba 2005)

a) Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, Q_c , para saber si el sistema se encuentra en equilibrio. Teniendo en cuenta que $V = 1,00 \text{ L}$ y que no afecta a los cálculos:

$$Q_c = \frac{[\text{NO}_2]_0^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_0} = \frac{(0,12)^2}{0,10} = 0,14$$

Como se observa, $Q_c \neq K_c$, por lo tanto, **la mezcla no está en equilibrio**.

Para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de Q_c debe aumentar hasta igualarse a K_c . Para ello, $[\text{NO}_2]$ debe aumentar y $[\text{N}_2\text{O}_4]$ debe disminuir, por lo tanto, **el equilibrio se desplaza hacia la formación de NO_2** .

b) La tabla de concentraciones en el equilibrio es:

	N_2O_4	NO_2
c_{inicial}	0,10	0,12
$c_{\text{transformado}}$	x	—
c_{formado}	—	$2x$
$c_{\text{equilibrio}}$	$0,10 - x$	$0,12 + 2x$

La expresión de la constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

La concentración de sustancia transformada al alcanzarse el equilibrio es:

$$0,212 = \frac{(0,12 + 2x)^2}{(0,10 - x)} \quad \rightarrow \quad x = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{NO}_2] = [0,12 + (2 \cdot 9,3 \cdot 10^{-3})] \text{ M} = 0,14 \text{ M}$$

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = (0,10 - 9,3 \cdot 10^{-3}) \text{ M} = 0,091 \text{ M}$$

c) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_p = K_c (RT)$

El valor de la constante K_p es:

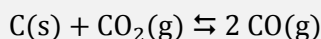
$$K_p = (0,212) \cdot [(0,082 \cdot (100 + 273,15) \text{ K})] = 6,49$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en equilibrio son:

$$p_{\text{NO}_2} = (0,14 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (100 + 273,15) \text{ K} = 4,3 \text{ atm}$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = (0,091 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (100 + 273,15) \text{ K} = 2,8 \text{ atm}$$

4.69. En un recipiente de 400 L en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 36,0 g de carbono sólido y 132 g de $\text{CO}_2(\text{g})$. Al calentar a 900 K se establece el equilibrio:



y la presión total de los gases en el equilibrio es de 0,690 atm. Calcule:

- Moles de $\text{C}(\text{s})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{CO}(\text{g})$ presentes en el equilibrio.
- Las constantes K_c y K_p a 900 K.
- La composición del sistema en equilibrio si a 900 K se introducen en un recipiente de 400 L:
 - 2,0 mol de CO_2 , 2,0 mol de CO y 24 g de carbono.
 - 3,0 mol de CO_2 , 1,0 mol de CO y 1,0 g de carbono.
- Se dispone de un reactor que contiene $\text{C}(\text{s})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{CO}(\text{g})$ en equilibrio, indique lo que pasará si, a temperatura constante:
 - Se introduce $\text{C}(\text{s})$ en el reactor.
 - Se introduce $\text{CO}_2(\text{g})$ en el reactor.
 - Se elimina $\text{CO}(\text{g})$ del reactor.
 - Se aumenta la presión.
- Las entalpías de formación del CO y del CO_2 son -111 y -394 kJ mol^{-1} , respectivamente. Indique lo que pasará al aumentar la temperatura de un reactor que contiene $\text{C}(\text{s})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{CO}(\text{g})$ en equilibrio.

(Valencia 2005)

a) Si inicialmente el sistema contiene las siguientes cantidades:

$$36,0 \text{ g C} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{12,0 \text{ g C}} = 3,00 \text{ mol C} \qquad 132 \text{ g CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44,0 \text{ g CO}_2} = 3,00 \text{ mol CO}_2$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	C	CO_2	CO
n_{inicial}	3,00	3,00	—
$n_{\text{transformado}}$	x	x	—
n_{formado}	—	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$3,00 - x$	$3,00 - x$	$2x$
n_{total}	$(3,00 - x) + 2x = 3 + x$		

Considerando comportamiento ideal, la presión de la mezcla en equilibrio proporciona el número de moles transformados:

$$(3,00 - x) = \frac{0,690 \text{ atm} \cdot 400 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 900 \text{ K}} \quad \rightarrow \quad x = 0,740 \text{ mol}$$

Las cantidades de las especies presentes en el equilibrio son:

$$(3,00 - 0,740) \text{ mol C} = 2,26 \text{ mol C}$$

$$(3,00 - 0,740) \text{ mol CO}_2 = 2,26 \text{ mol CO}_2$$

$$2 \cdot (0,740 \text{ mol CO}) = 1,48 \text{ mol CO}$$

b) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{2,26 \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 900 \text{ K}}{400 \text{ L}} = 0,417 \text{ atm}$$

$$p_{\text{CO}} = \frac{1,48 \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 900 \text{ K}}{400 \text{ L}} = 0,273 \text{ atm}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(0,273)^2}{0,417} = 0,179$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{\left(\frac{n_{\text{CO}}}{V}\right)^2}{\frac{n_{\text{CO}_2}}{V}} = \frac{(n_{\text{CO}})^2}{V (n_{\text{CO}_2})}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{1,48^2}{400 \cdot 2,26} = 2,42 \cdot 10^{-3}$$

c1) Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, Q_c , para saber si el sistema se encuentra en equilibrio:

$$Q_c = \frac{[\text{CO}]_0^2}{[\text{CO}_2]_0} = \frac{(n_{\text{CO}})_0^2}{V (n_{\text{CO}_2})_0} = \frac{(2,0)^2}{400 \cdot 2,0} = 5,0 \cdot 10^{-3}$$

Como se observa, $Q_c > K_c$, para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de Q_c debe disminuir hasta igualarse a K_c . Para ello, $[\text{CO}_2]$ debe aumentar y $[\text{CO}]$ debe disminuir, por lo tanto, **el equilibrio debe desplazarse hacia la formación de CO_2 y C.**

La nueva tabla de moles en el equilibrio es:

	C	CO_2	CO
n_{inicial}	n	2,0	2,0
$n_{\text{transformado}}$	—	—	$2x$
n_{formado}	x	x	—
$n_{\text{equilibrio}}$	$n + x$	$2 + x$	$2 - 2x$

El número de moles formados es:

$$2,42 \cdot 10^{-3} = \frac{(2,0 - 2x)^2}{400 \cdot (2,0 + x)} \rightarrow x = 0,26 \text{ mol}$$

Las cantidades de las especies presentes en el equilibrio son:

$$(24 \text{ g C}) + 0,26 \text{ mol C} \cdot \frac{12,0 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = 27 \text{ g C}$$

$$(2,0 + 0,26) \text{ mol } \text{CO}_2 = 2,3 \text{ mol } \text{CO}_2$$

$$(2,0 - 2 \cdot 0,26) \text{ mol CO} = 1,5 \text{ mol CO}$$

c2) Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, Q_c , para saber si el sistema se encuentra en equilibrio:

$$Q_c = \frac{(1,0)^2}{400 \cdot 3,0} = 8,3 \cdot 10^{-4}$$

Como se observa, $Q_c < K_c$, para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de Q_c debe aumentar hasta igualarse a K_c . Para ello, $[CO_2]$ debe disminuir y $[CO]$ debe aumentar, por lo tanto, **el equilibrio debe desplazarse hacia la formación de CO**.

La nueva tabla de moles en el equilibrio es:

	C	CO ₂	CO
n_{inicial}	n	3,0	1,0
$n_{\text{transformado}}$	x	x	—
n_{formado}	—	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - x$	$3,0 - x$	$1,0 + 2x$

El número de moles formados es:

$$2,42 \cdot 10^{-3} = \frac{(1,0 + 2x)^2}{400 \cdot (3,0 - x)} \quad \rightarrow \quad x = 0,30 \text{ mol}$$

Las cantidades de las especies presentes en el equilibrio son:

$$1,0 \text{ g C} - \left(0,30 \text{ mol C} \cdot \frac{12,0 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \right) = -2,6 \text{ g C}$$

Como se observa, se obtiene un resultado absurdo lo que quiere decir que **se consume todo el C y, por lo tanto, no se alcanza el equilibrio**.

d) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

d1) **Si se añade más C** en el reactor, **no se ejerce ningún efecto sobre el equilibrio**, ya que como se observa en la expresión de la constante de equilibrio por tratarse de un sólido, no forma parte de la misma.

d2) **Si se introduce más CO₂** en el reactor a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema **se desplaza** en el sentido en el que se consuma esta sustancia, es decir, **hacia la formación de CO**.

d3) **Si se elimina CO** del reactor a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema **se desplaza** en el sentido en el que se reponga esta sustancia, es decir, **hacia la formación de CO**.

d4) **Si se aumenta la presión** del reactor a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema **se desplaza** en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, **hacia la formación de CO₂**.

e) Previamente, hay que calcular la variación de entalpía de la reacción a partir de las entalpías de formación de reactivos y productos. El valor de la entalpía sirve para determinar si el proceso es exotérmico o endotérmico.

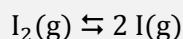
$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ = 2 \text{ mol CO} \cdot \frac{-111 \text{ kJ}}{\text{mol CO}} - 1 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-394 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} = 172 \text{ kJ}$$

Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume calor y esta descienda. Como se trata de un proceso endotérmico se desplaza hacia la formación de CO.

4.70. En un recipiente cerrado de 1,00 L en el que se ha hecho el vacío se introduce 1,988 g de yodo sólido, I₂. Se calienta hasta una temperatura de 1 473 K, alcanzándose una presión de 1,33 atm. En estas condiciones todo el yodo se encuentra vaporizado y parcialmente disociado según:



Calcule:

- El grado de disociación del yodo.
- Los valores de K_c y K_p .

(Cádiz 2006)

a) El número de moles iniciales de yodo es:

$$1,988 \text{ g I}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol I}_2}{253,8 \text{ g I}_2} = 7,833 \cdot 10^{-3} \text{ mol I}_2$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	I ₂	I
n_{inicial}	$7,833 \cdot 10^{-3}$	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—
n_{formado}	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$7,8 \cdot 10^{-3} - x$	$2x$
n_{total}	$(7,833 \cdot 10^{-3} - x) + 2x = (7,833 \cdot 10^{-3} + x)$	

Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión en el equilibrio se obtiene el número de moles transformados:

$$(7,833 \cdot 10^{-3} + x) = \frac{1,33 \text{ atm} \cdot 1,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1 473 \text{ K}} \rightarrow x = 3,18 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

El valor del grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{3,18 \cdot 10^{-3} \text{ mol I}_2 \text{ (disociado)}}{7,833 \cdot 10^{-3} \text{ mol I}_2 \text{ (inicial)}} = 0,406 \rightarrow 40,6 \%$$

b) La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{I}]^2}{[\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\frac{(n-x)}{V}} = \frac{4x^2}{(n-x)V}$$

Teniendo en cuenta que $V = 1,00 \text{ L}$, el valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{4 \cdot (3,18 \cdot 10^{-3})^2}{(7,833 \cdot 10^{-3} - 3,18 \cdot 10^{-3})} = 8,69 \cdot 10^{-3}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

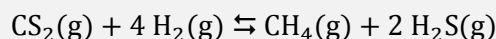
siendo, $\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_p = K_c (RT)$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (8,69 \cdot 10^{-3}) \cdot (0,082 \cdot 1\,473) = 1,05$$

4.71. En un reactor de 5,00 L se introducen inicialmente 0,800 mol de CS_2 y 0,800 mol de H_2 . Cuando, a 300 °C, se establece el equilibrio:



la concentración de CH_4 es de 0,0250 mol L^{-1} . Calcule:

- La composición de la mezcla en el equilibrio
- K_c y K_p a dicha temperatura.
- Presión de la mezcla gaseosa en equilibrio.

(Murcia 2006)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	CS_2	H_2	CH_4	H_2S
n_{inicial}	0,800	0,800	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	$4x$	—	—
n_{formado}	—	—	x	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,800 - x$	$0,800 - 4x$	x	$2x$

A partir de la concentración de CH_4 en el equilibrio se obtiene el número de moles transformados:

$$0,0250 \text{ mol L}^{-1} = \frac{x}{5,00 \text{ L}} \quad \rightarrow \quad x = 0,125 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{2 \cdot (0,125 \text{ mol})}{5,00 \text{ L}} = 0,0500 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{(0,800 - 4 \cdot 0,125) \text{ mol}}{5,00 \text{ L}} = 0,0600 \text{ M}$$

$$[\text{CS}_2] = \frac{(0,800 - 0,125) \text{ mol}}{5,00 \text{ L}} = 0,135 \text{ M}$$

b) La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{S}]^2 [\text{CH}_4]}{[\text{H}_2]^4 [\text{CS}_2]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{(0,0500)^2 \cdot 0,0250}{(0,0600)^4 \cdot 0,135} = 35,7$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 3 - 5 = -2$

Se obtiene, $K_p = K_c (RT)^{-2}$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 35,7 \cdot [0,082 \cdot (300 + 273,15)]^{-2} = 1,62 \cdot 10^{-2}$$

c) Considerando comportamiento ideal, la presión parcial de cada gas en el equilibrio es:

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = (0,0500 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (300 + 273,15) \text{ K} = 2,35 \text{ atm}$$

$$p_{\text{CH}_4} = (0,0250 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (300 + 273,15) \text{ K} = 1,17 \text{ atm}$$

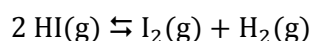
$$p_{\text{H}_2} = (0,0600 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (300 + 273,15) \text{ K} = 2,82 \text{ atm}$$

$$p_{\text{CS}_2} = (0,135 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (300 + 273,15) \text{ K} = 6,34 \text{ atm}$$

4.72. Se colocan 0,100 mol de HI en un matraz de 5,00 mL a 450 °C. ¿Cuáles serán las concentraciones de hidrógeno, yodo y yoduro de hidrógeno en el equilibrio, sabiendo que la constante de disociación de dicho compuesto a 450 °C es 0,0175?

(Canarias 2006)

El equilibrio correspondiente a la disociación del HI es:



La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	HI	I ₂	H ₂
<i>n</i> _{inicial}	0,100	—	—
<i>n</i> _{transformado}	2 <i>x</i>	—	—
<i>n</i> _{formado}	—	<i>x</i>	<i>x</i>
<i>n</i> _{equilibrio}	0,100 - 2 <i>x</i>	<i>x</i>	<i>x</i>

La expresión de la constante *K_c* es:

$$K_c = \frac{[\text{I}_2][\text{H}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

Teniendo en cuenta que el volumen no influye en el valor de *K_c*, el número de moles formados es:

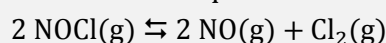
$$0,0175 = \frac{x^2}{(0,100 - 2x)^2} \quad \rightarrow \quad x = 0,0104 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = \frac{0,0104 \text{ mol}}{5,00 \text{ mL}} \cdot \frac{10^{-3} \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 2,09 \text{ M}$$

$$[\text{HI}] = \frac{(0,100 - 2 \cdot 0,0104) \text{ mol}}{5,00 \text{ mL}} \cdot \frac{10^{-3} \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 15,8 \text{ M}$$

4.73. La reacción en equilibrio:



se ha estudiado a 462 °C y a un volumen constante de 1,00 L. Inicialmente se depositó 2,00 mol de NOCl en el recipiente y, cuando se estableció el equilibrio, se observó que se había disociado el 33,0 % del NOCl. A partir de estos datos, calcule la constante de equilibrio esa temperatura.

(Canarias 2006)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	NOCl	NO	Cl ₂
n_{inicial}	2,00	—	—
$n_{\text{transformado}}$	2 x	—	—
n_{formado}	—	2 x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	2,00 - 2 x	2 x	x

El valor del grado de disociación proporciona el número de moles transformados:

$$\frac{2x \text{ mol (disociado)}}{2,00 \text{ mol (inicial)}} = 0,330 \quad \rightarrow \quad x = 0,330 \text{ mol}$$

La expresión de K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2}$$

Teniendo en cuenta que $V = 1,00 \text{ L}$, el valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{(2 \cdot 0,330)^2 \cdot 0,330}{(2,00 - 2 \cdot 0,330)^2} = 8,01 \cdot 10^{-2}$$

4.74. En un recipiente de 10,0 L, donde previamente se ha hecho el vacío, se introduce 10,0 g de carbonato de calcio. Al calentar a 800 °C se establece el equilibrio:



La presión en el equilibrio es de 170 mmHg. Calcule:

- K_p y K_c para el equilibrio indicado.
- Los gramos de CaCO_3 , CaO y CO_2 presentes en el equilibrio.
- La composición del sistema en equilibrio cuando en un recipiente de 5,00 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, calentando a 800 °C se introducen:
 - 1,00 g de $\text{CaCO}_3(\text{s})$, 1,00 g de $\text{CaO}(\text{s})$ y 1,00 g de $\text{CO}_2(\text{g})$.
 - 1,00 g de $\text{CaCO}_3(\text{s})$, 0,300 g de $\text{CaO}(\text{s})$ y 1,00 g de $\text{CO}_2(\text{g})$.
 - 1,00 g de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ y 1,00 g de $\text{CaO}(\text{s})$.

(Valencia 2006)

a) Se trata de un equilibrio heterogéneo y como hay un único componente gaseoso la expresión de K_p es:

$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$

La presión en el equilibrio, expresada en atm, proporciona el valor de la constante K_p :

$$K_p = 170 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 0,224$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 1 - 0 = 1$

Se obtiene, $K_c = K_p (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 0,224 \cdot [0,082 \cdot (800 + 273,15)]^{-1} = 2,55 \cdot 10^{-3}$$

b) La presión del CO_2 proporciona el número de moles formados de esta sustancia y, de acuerdo con la estequiometría de la reacción, el número de moles formados de CaO y transformados de CaCO_3 . Considerando comportamiento ideal:

$$x = \frac{0,224 \text{ atm} \cdot 10,0 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (800 + 273,15) \text{ K}} = 2,55 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2$$

Las masas de las sustancias en el equilibrio son:

$$2,55 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{44,0 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = 1,12 \text{ g CO}_2$$

$$2,55 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CaO}}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{56,0 \text{ g CaO}}{1 \text{ mol CaO}} = 1,43 \text{ g CaO}$$

$$10,0 \text{ g CaCO}_3 - \left(2,55 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{100,0 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} \right) = 7,45 \text{ g CaCO}_3$$

c1) Si la temperatura se mantiene constante el valor de la constante de equilibrio no cambia por lo que a partir de la misma se puede deducir la composición de equilibrio.

Como inicialmente el matraz contiene CO_2 es preciso conocer el valor del cociente de reacción, Q_p , para saber en qué sentido se desplazará la reacción para alcanzar el equilibrio:

$$Q_p = (p_{\text{CO}_2})_0 = \frac{1,00 \text{ g CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44,0 \text{ g CO}_2} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (800 + 273,15) \text{ K}}{5,00 \text{ L}} = 0,400 \text{ atm}$$

Como se observa, $Q_c > K_c$, para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de Q_c debe disminuir hasta igualarse a K_c . Para ello, p_{CO_2} debe disminuir, por lo tanto, [el equilibrio se desplaza hacia la formación de \$\text{CaCO}_3\$](#) .

La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

	CaCO_3	CaO	CO_2
p_{inicial}	n	n'	0,400
$p_{\text{transformado}}$	—	x	p
p_{formado}	x	x	—
$p_{\text{equilibrio}}$	$n + x$	$n' - x$	$0,400 - p$

Sustituyendo en la expresión de K_p se obtiene la presión de sustancia que se transforma:

$$0,224 = (0,400 - p) \quad \rightarrow \quad p = 0,176 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, este valor de la presión proporciona el número de moles de CO_2 transformados:

$$x = \frac{0,176 \text{ atm} \cdot 5,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (800 + 273,15) \text{ K}} = 0,0100 \text{ mol CO}_2$$

Las cantidades de las sustancias en el equilibrio son:

$$1,00 \text{ g CO}_2 - \left(0,0100 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{44,0 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} \right) = 0,560 \text{ g CO}_2$$

$$1,00 \text{ g CaO} - \left(0,0100 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CaO}}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{56,0 \text{ g CaO}}{1 \text{ mol CaO}} \right) = 0,440 \text{ g CaO}$$

$$1,00 \text{ g CaCO}_3 + \left(0,0100 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{100,0 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} \right) = 2,00 \text{ g CaCO}_3$$

c2) Las cantidades son las mismas que las del apartado anterior, excepto la cantidad inicial de CaO (0,300 g) que, como se observa, es menor que la mínima que debe existir en ese recipiente para que se alcance el equilibrio a esa temperatura (0,560 g), por lo tanto, no se alcanza el equilibrio.

c3) Como la temperatura es la misma, se mantiene el valor de la constante de equilibrio y para que se alcance el equilibrio debe disociarse CaCO₃ hasta que se alcance la presión de equilibrio del enunciado. Por lo tanto, considerando comportamiento ideal, el número de moles de CO₂ en el equilibrio en esas condiciones es:

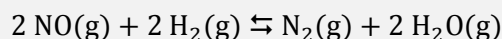
$$x = \frac{0,224 \text{ atm} \cdot 5,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (800 + 273,15) \text{ K}} = 0,0127 \text{ mol CO}_2$$

La masa de sólido que debe disociarse es:

$$0,0127 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{100,0 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} = 1,27 \text{ g CaCO}_3$$

Como se observa, esa cantidad de CaCO₃ es mayor que la inicial (1,00 g) lo que indica que se transforma todo el CaCO₃ y no se alcanza el equilibrio.

4.75. Dada la siguiente reacción:



A partir de los datos de la tabla:

Experiencia	[NO] ₀ (mol L ⁻¹)	[H ₂] ₀ (mol L ⁻¹)	v (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
1	0,15	0,15	0,0025
2	0,15	0,30	0,0050
3	0,30	0,15	0,0100

a) Calcule la ecuación de velocidad y el orden de la reacción.

b) Para la reacción anterior, en un recipiente de 10 L a 800 K, se encierra 1,0 mol de NO(g) y 1,0 mol de H₂(g). Cuando se alcanza el equilibrio se hallan presentes 0,30 mol de monóxido de nitrógeno. Calcule:

b1) Las concentraciones de los cuatro gases en el equilibrio.

b2) El valor de las constantes K_c y K_p.

b3) La presión parcial de cada uno de los compuestos en el equilibrio.

(Asturias 2006)

a) La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k [\text{NO}]^a [\text{H}_2]^b$$

Sustituyendo los valores de las experiencias realizadas:

$$v_1 = k (0,15 \text{ mol L}^{-1})^a \cdot (0,15 \text{ mol L}^{-1})^b = 0,0025 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$v_2 = k (0,15 \text{ mol L}^{-1})^a \cdot (0,30 \text{ mol L}^{-1})^b = 0,0050 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$v_3 = k (0,30 \text{ mol L}^{-1})^a \cdot (0,15 \text{ mol L}^{-1})^b = 0,0100 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Relacionando las velocidades se obtienen los órdenes parciales de reacción:

$$\frac{v_2}{v_1} \rightarrow \frac{k (0,15 \text{ mol L}^{-1})^a \cdot (0,30 \text{ mol L}^{-1})^b}{k (0,15 \text{ mol L}^{-1})^a \cdot (0,15 \text{ mol L}^{-1})^b} = \frac{0,0050 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{0,0025 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}} = 2 \rightarrow 2^b = 2 \rightarrow b = 1$$

$$\frac{v_3}{v_1} \rightarrow \frac{k (0,30 \text{ mol L}^{-1})^a \cdot (0,15 \text{ mol L}^{-1})^b}{k (0,15 \text{ mol L}^{-1})^a \cdot (0,15 \text{ mol L}^{-1})^b} = \frac{0,0100 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{0,0025 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}} = 4 \rightarrow 2^a = 4 \rightarrow a = 2$$

El **orden total de la reacción** es, $(a + b) = (2 + 1) = 3$.

El valor de constante de velocidad se puede obtener a partir de los valores obtenidos en uno de los experimentos, por ejemplo en el 1:

$$k = \frac{0,0025 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0,15 \text{ mol L}^{-1})^2 \cdot (0,15 \text{ mol L}^{-1})} = 0,74 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = 0,74 [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	NO	H ₂	N ₂	H ₂ O
n_{inicial}	1,0	1,0	—	—
$n_{\text{transformado}}$	2x	2x	—	—
n_{formado}	—	—	x	2x
$n_{\text{equilibrio}}$	1,0 - 2x	1,0 - 2x	x	2x

A partir de la cantidad de NO en el equilibrio se obtiene el número de moles transformados:

$$1 - 2x = 0,30 \text{ mol} \quad \longrightarrow \quad x = 0,35 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{NO}] = [\text{H}_2] = \frac{0,30 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0,030 \text{ M}$$

$$[\text{N}_2] = \frac{0,35 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0,035 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{2 \cdot 0,35 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0,070 \text{ M}$$

c) La expresión de la constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{N}_2] [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]^2}$$

El valor de la constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = \frac{0,035 \cdot (0,070)^2}{(0,030)^2 \cdot (0,030)^2} = 2,1 \cdot 10^2$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gas} = (1 + 2) - (2 + 2) = -1$

Se obtiene, $K_p = K_c (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (2,1 \cdot 10^2) \cdot (0,082 \cdot 800)^{-1} = 3,2$$

d) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{NO}} = p_{\text{H}_2} = (0,030 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 800 \text{ K} = 2,0 \text{ atm}$$

$$p_{\text{N}_2} = (0,035 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 800 \text{ K} = 2,3 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = (0,070 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 800 \text{ K} = 4,6 \text{ atm}$$

4.76. La descomposición del fosgeno se produce según la reacción:



En condiciones de equilibrio un recipiente de 1,0 L contiene 1,0 mol de COCl_2 , 1,0 mol de CO y 0,25 mol de Cl_2 . Calcule:

a) El valor de la constante de equilibrio.

b) Los moles de fosgeno que deben añadirse al equilibrio inicial para que una vez restablecido el equilibrio, se haya duplicado el número de moles de fosgeno.

(Córdoba 2006)

a) La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{Cl}_2][\text{CO}]}{[\text{COCl}_2]}$$

Teniendo en cuenta que el volumen del recipiente es 1,0 L, el valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{0,25 \cdot 1,0}{1,0} = 0,25$$

b) Llamando n al número de moles de COCl_2 que se añaden al sistema en equilibrio, la tabla de moles correspondiente al mismo es:

	COCl_2	CO	Cl_2
n_{inicial}	$(1,0 + n)$	1,0	0,25
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$(1,0 + n) - x = 2$	$1,0 + x$	$0,25 + x$

El número de moles transformados en el equilibrio es::

$$0,25 = \frac{(1,0 + x) \cdot (0,25 + x)}{2,0} \rightarrow x = 0,18 \text{ mol}$$

El número de moles de COCl_2 que se ha añadido al sistema es:

$$(1,0 + n) - 0,18 = 2,0 \rightarrow n = 1,2 \text{ mol COCl}_2$$

4.77. En un recipiente de 2,00 L se introducen 4,90 g de CuO y se calienta hasta 1 025 °C alcanzándose el equilibrio siguiente:



La presión que se mide entonces es de 0,50 atm. Calcule:

a) Los moles de oxígeno que se han formado.

b) Las constantes K_p y K_c a esa temperatura.

c) Los gramos de CuO que quedan sin descomponer.

(Murcia 2007)

a) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de O_2 es:

$$n = \frac{0,50 \text{ atm} \cdot 2,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (1\,025 + 273,15) \text{ K}} = 9,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol O}_2$$

b) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión y valor de la constante K_p es:

$$K_p = p_{O_2} = 0,50$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 1 - 0 = 1$

Se obtiene, $K_c = K_p (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 0,50 \cdot [0,082 \cdot (1\,025 + 273,15)]^{-1} = 4,7 \cdot 10^{-3}$$

c) La masa de CuO que se descompone es:

$$9,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol } O_2 \cdot \frac{4 \text{ mol CuO}}{1 \text{ mol } O_2} \cdot \frac{79,5 \text{ g CuO}}{1 \text{ mol CuO}} = 3,0 \text{ g CuO}$$

La masa de CuO que queda sin descomponer en el equilibrio es:

$$4,90 \text{ g CuO (inicial)} - 3,0 \text{ g CuO (descompuesto)} = 1,9 \text{ g CuO}$$

4.78. Un recipiente cuyo volumen es V L contiene una mezcla de gases en equilibrio que se compone de 2,00 mol de pentacloruro de fósforo, 2,00 mol de tricloruro de fósforo y 2,00 mol de cloro. La presión en el interior del recipiente es de 3,00 atm y la temperatura de 266 °C.

Se introduce ahora una cierta cantidad de gas cloro, manteniendo constantes presión y temperatura, hasta que el volumen de equilibrio es $2V$ L. Se desea saber:

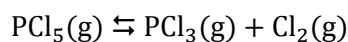
- El volumen V del recipiente.
- El valor de las constantes K_c y K_p .
- El número de moles de cloro añadido.
- Los valores de las presiones parciales en el equilibrio tras la adición del cloro.

(Asturias 2007)

a) Considerando comportamiento ideal, el volumen del recipiente es:

$$V = \frac{(2,00 + 2,00 + 2,00) \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (266 + 273,15) \text{ K}}{3,00 \text{ atm}} = 88,4 \text{ L}$$

b) El equilibrio correspondiente a la disociación del PCl_5 es:



La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{PCl_3})(p_{Cl_2})}{(p_{PCl_5})}$$

Como el número de moles de cada especie es el mismo, las presiones parciales también lo son, por lo que de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801) la expresión de K_p queda simplificada:

$$K_p = p_{PCl_3} = p_{Cl_2}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 3,00 \cdot \frac{2,00}{(2,00 + 2,00 + 2,00)} = 1,00$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = (1 + 1) - 1 = 1$

Se obtiene, $K_c = K_p (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 1,00 \cdot [0,082 \cdot (266 + 273,15)]^{-1} = 2,26 \cdot 10^{-2}$$

c) Si se introducen n mol de Cl_2 en el recipiente, a p y T constantes, de forma que el volumen se hace $2V$, considerando comportamiento ideal, el número de moles introducidos es:

$$(6,00 + n) \text{ mol} = \frac{3,00 \text{ atm} \cdot (2 \cdot 88,4 \text{ L})}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (266 + 273,15) \text{ K}} \rightarrow n = 6,00 \text{ mol Cl}_2$$

d) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”

Si se añade Cl_2 al recipiente a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que este se consuma, es decir, **hacia la formación de PCl_5** .

La nueva tabla de moles es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	2,00	2,00	(2,00 + 6,00)
$n_{\text{transformado}}$	—	x	x
n_{formado}	x	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	$2,00 + x$	$2,00 - x$	$8,00 - x$
n_{total}	$(2,00 + x) + (2,00 - x) + (8,00 - x) = 12,00 - x$		

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión de K_p queda como:

$$K_p = \frac{\left(p \cdot \frac{2,00 - x}{12,00 - x}\right) \left(p \cdot \frac{8,00 - x}{12,00 - x}\right)}{\left(p \cdot \frac{2,00 + x}{12,00 - x}\right)} = p \cdot \frac{(2,00 - x)(8,00 - x)}{(2,00 + x)(12,00 - x)}$$

La cantidad de sustancia que se transforma es:

$$1,00 = 3,00 \cdot \frac{(2,00 - x)(8,00 - x)}{(2,00 + x)(12,00 - x)} \rightarrow x = 0,568 \text{ mol}$$

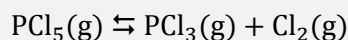
Las presiones parciales al alcanzarse el equilibrio son:

$$p_{\text{PCl}_3} = 3,00 \text{ atm} \cdot \frac{(2,00 - 0,568) \text{ mol}}{(12,00 - 0,568) \text{ mol}} = 0,376 \text{ atm}$$

$$p_{\text{Cl}_2} = 3,00 \text{ atm} \cdot \frac{(8,00 - 0,568) \text{ mol}}{(12,00 - 0,568) \text{ mol}} = 1,95 \text{ atm}$$

$$p_{\text{PCl}_5} = 3,00 \text{ atm} \cdot \frac{(2,00 + 0,568) \text{ mol}}{(12,00 - 0,568) \text{ mol}} = 0,674 \text{ atm}$$

4.79. En un recipiente de 10,0 L se introducen 208,5 g de pentacloruro de fósforo; se calienta a 360 °C, provocando la descomposición de dicho compuesto según la siguiente reacción endotérmica:



cuya constante de equilibrio $K_c = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ a 360 °C. Calcule:

- La composición, el grado de disociación, las presiones parciales en el equilibrio y K_p .
- Si sobre el equilibrio anterior se agrega 1,00 mol de Cl_2 ($V = \text{cte}$), calcule las concentraciones y el grado de disociación correspondientes al nuevo equilibrio.
- Si sobre el equilibrio del apartado a) se reduce el volumen del recipiente a 5,00 L, calcule las concentraciones y el grado de disociación correspondientes al nuevo equilibrio.

(Córdoba 2007)

a) La concentración de sustancia inicial es:

$$c = \frac{208,5 \text{ g PCl}_5}{10,0 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol PCl}_5}{208,5 \text{ g PCl}_5} = 0,100 \text{ M}$$

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio en función de la concentración de sustancia inicial y del grado de disociación es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
c_{inicial}	c	—	—
$c_{\text{transformado}}$	$c\alpha$	—	—
c_{formado}	—	$c\alpha$	$c\alpha$
$c_{\text{equilibrio}}$	$c - c\alpha$	$c\alpha$	$c\alpha$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{(c\alpha)(c\alpha)}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

El valor del grado de disociación es:

$$0,010 = \frac{0,100 \alpha^2}{(1-\alpha)} \quad \rightarrow \quad \alpha = 0,27 \rightarrow 27 \%$$

Las concentraciones al alcanzarse el equilibrio son:

$$[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,100 \text{ M} \cdot 0,27 = 0,027 \text{ M}$$

$$[\text{PCl}_5] = 0,100 \text{ M} \cdot (1 - 0,27) = 0,073 \text{ M}$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales son:

$$p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = (0,027 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (360 + 273,15) \text{ K} = 1,4 \text{ atm}$$

$$p_{\text{PCl}_5} = (0,073 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (360 + 273,15) \text{ K} = 3,8 \text{ atm}$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{PCl}_3})(p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{PCl}_5})}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{1,4 \cdot 1,4}{3,8} = 0,52$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

La concentración de Cl_2 que se añade al recipiente es:

$$\frac{1,00 \text{ mol Cl}_2}{10,0 \text{ L}} = 0,100 \text{ M}$$

Si al equilibrio anterior **se le añade Cl_2** , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio **se desplaza hacia la formación de PCl_5** para así conseguir consumir el Cl_2 añadido. La tabla de concentraciones correspondiente al nuevo equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
c_{inicial}	0,073	0,027	(0,100 + 0,027)
$c_{\text{transformado}}$	—	x	x
c_{formado}	x	—	—
$c_{\text{equilibrio}}$	0,073 + x	0,027 - x	0,127 - x

La concentración de sustancia transformada es:

$$0,010 = \frac{(0,027 - x) \cdot (0,127 - x)}{(0,073 + x)} \rightarrow x = 0,019 \text{ M}$$

Las concentraciones al alcanzarse el equilibrio son:

$$[\text{Cl}_2] = (0,027 - 0,019) \text{ M} = 0,0080 \text{ M}$$

$$[\text{PCl}_3] = (0,127 - 0,019) \text{ M} = 0,11 \text{ M}$$

$$[\text{PCl}_5] = (0,073 + 0,019) \text{ M} = 0,092 \text{ M}$$

El grado de disociación, medido respecto de la concentración inicial del apartado a), es:

$$\alpha = \frac{(0,100 - 0,092) \text{ M (disociado)}}{0,100 \text{ M (inicial)}} = 0,080 \rightarrow 8,0 \%$$

c) Si en el equilibrio del apartado a) **se reduce el volumen a la mitad**, de acuerdo con la ley de Boyle-Mariotte (1662), la concentración y la presión se duplican; y según el principio de Le Châtelier, el equilibrio **se desplaza** hacia donde menos moles de gas haya para que descienda la presión, es decir, **hacia la formación de PCl_5** .

La tabla de concentraciones correspondiente al nuevo equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
c_{inicial}	$2 \cdot 0,073$	$2 \cdot 0,027$	$2 \cdot 0,027$
$c_{\text{transformado}}$	—	x	x
c_{formado}	x	—	—
$c_{\text{equilibrio}}$	0,146 + x	0,054 - x	0,054 - x

La concentración de sustancia transformada es:

$$0,010 = \frac{(0,054 - x) \cdot (0,054 - x)}{(0,146 + x)} \quad \rightarrow \quad x = 0,014 \text{ M}$$

Las concentraciones al alcanzarse el equilibrio son:

$$[\text{Cl}_2] = [\text{PCl}_3] = (0,054 - 0,014) \text{ M} = 0,040 \text{ M}$$

$$[\text{PCl}_5] = (0,146 + 0,014) \text{ M} = 0,16 \text{ M}$$

El grado de disociación, medido respecto de la cantidad inicial del apartado a), es:

$$\alpha = \frac{(2 \cdot 0,100 - 0,16) \text{ M (disociado)}}{2 \cdot 0,100 \text{ M (inicial)}} = 0,20 \rightarrow 20 \%$$

4.80. Para la reacción:



Si una vez que se alcanza el equilibrio en un recipiente de 200 cm^3 quedan $4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de Br_2 :

- ¿Cuántos moles de Br (atómico) estarán presentes en el equilibrio?
- Si se sabe que la reacción de disociación del Br_2 es endotérmica, ¿cómo se puede aumentar la cantidad de bromo atómico?
- ¿Cuáles de las medidas que se proponen en el apartado b) pueden afectar al valor de K_c ?

(Canarias 2007)

a) La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]}$$

El valor de $[\text{Br}]$ en el equilibrio es:

$$1,04 \cdot 10^{-3} = \frac{[\text{Br}]^2}{\frac{4,5 \cdot 10^{-2}}{0,200}} \quad \rightarrow \quad [\text{Br}] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

El número de moles de Br en el equilibrio es:

$$200 \text{ cm}^3 \cdot \frac{1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol Br}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ cm}^3} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol Br}$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

- Si la reacción de disociación del Br_2 es endotérmica ($\Delta H > 0$), para que el equilibrio **se desplace hacia la formación de Br** es necesario que se produzca un **aumento de la temperatura**.
- Como no existe la misma cantidad de moléculas gaseosas en los reactivos y productos, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, para que la reacción **se desplace hacia la formación de Br** es necesario que se produzca un **descenso de presión a temperatura constante** o un **aumento del volumen del recipiente** (ley de Boyle-Mariotte).
- También se favorece **la formación de Br si se produce la extracción del mismo** a medida que se va formando, en otras palabras, **si se disminuye $[\text{Br}]$** .

c) De acuerdo con la ley del equilibrio químico, **el valor de la constante de equilibrio, K_c , de una reacción solo se ve afectada con los cambios en la temperatura.**

4.81. El dióxido de nitrógeno se disocia según la siguiente reacción:



Un recipiente metálico de 2,00 L de capacidad contiene solamente NO_2 a 25 °C y 21,1 atm de presión. Se calienta el recipiente hasta 300 °C manteniéndose constante el volumen y se observa que la presión de equilibrio en el recipiente es de 50,0 atm. Calcule:

- Las concentraciones de las especies en el equilibrio.
- El grado de disociación del NO_2 .
- El valor de K_p para el equilibrio de disociación del NO_2 .

(Canarias 2007)

a) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de NO_2 que se introducen inicialmente en el recipiente es:

$$n = \frac{21,1 \text{ atm} \cdot 2,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}} = 1,73 \text{ mol NO}_2$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

	NO_2	NO	O_2
n_{inicial}	1,73	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$2x$	—	—
n_{formado}	—	$2x$	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$1,73 - 2x$	$2x$	x
n_{total}	$(1,73 - 2x) + 2x + x = (1,73 + x)$		

Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión de la mezcla se puede obtener el número de moles transformados en el equilibrio:

$$(1,73 + x) = \frac{50,0 \text{ atm} \cdot 2,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (300 + 273,15) \text{ K}} \rightarrow x = 0,398 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{NO}_2] = \frac{[1,73 - (2 \cdot 0,398)] \text{ mol}}{2,00 \text{ L}} = 0,467 \text{ M}$$

$$[\text{NO}] = \frac{2 \cdot 0,398 \text{ mol}}{2,00 \text{ L}} = 0,398 \text{ M}$$

$$[\text{O}_2] = \frac{0,398 \text{ mol}}{2,00 \text{ L}} = 0,199 \text{ M}$$

b) El grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{2x}{n} = \frac{2 \cdot 0,398 \text{ mol (disociado)}}{1,73 \text{ mol (inicial)}} = 0,460 \rightarrow 46,0 \%$$

c) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{(0,467 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (300 + 273,15) \text{ K}}{2,00 \text{ L}} = 11,2 \text{ atm}$$

$$p_{\text{NO}} = \frac{(0,398 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (300 + 273,15) \text{ K}}{2,00 \text{ L}} = 9,35 \text{ atm}$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{(0,199 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (300 + 273,15) \text{ K}}{2,00 \text{ L}} = 4,68 \text{ atm}$$

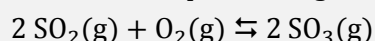
La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}})^2 (p_{\text{O}_2})}{(p_{\text{NO}_2})^2}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(9,35)^2 \cdot 4,68}{(11,2)^2} = 3,26$$

4.82. Considere el equilibrio siguiente, para el cual $\Delta H^\circ < 0$:



¿Cómo afectará cada uno de los siguientes cambios a una mezcla de los tres gases en equilibrio?

- La mezcla de reacción se calienta.
- Se adiciona $\text{O}_2(\text{g})$ al sistema.
- Se duplica el volumen del recipiente de reacción.
- Se añade un catalizador a la mezcla.
- Se aumenta la presión total del sistema añadiendo un gas noble.
- Se retira $\text{SO}_3(\text{g})$ del sistema.

(Valencia 2007)

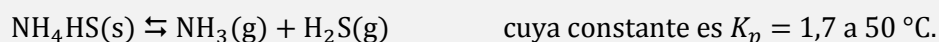
El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Su aplicación sirve para ver cómo afectará al sistema en equilibrio cada uno de los cambios propuestos.

- Si se calienta la mezcla en equilibrio, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consume el calor añadido y baje la temperatura. Como se trata de un proceso exotérmico el equilibrio se desplaza hacia la formación de $\text{SO}_2(\text{g})$.
- Si se adiciona $\text{O}_2(\text{g})$ al sistema en el equilibrio, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el $\text{O}_2(\text{g})$ añadido, es decir, hacia la formación de $\text{SO}_3(\text{g})$.
- Si se duplica el volumen del recipiente a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662), la presión se hace la mitad. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que suba la presión, es decir, hacia donde aumente el número de moles de gas en el equilibrio, en este caso, hacia la formación de $\text{SO}_2(\text{g})$.
- Si se añade un catalizador a la mezcla en equilibrio el equilibrio permanece inalterado ya que el catalizador disminuye por igual las energías de activación de las reacciones directa e inversa consiguiendo que el equilibrio se alcance en menos tiempo.
- Si se aumenta la presión añadiendo un gas inerte y suponiendo que este cambio se realiza a temperatura y volumen constantes, el equilibrio permanece inalterado ya que los choques con las moléculas de inerte no producen ningún tipo de reacción.
- Si se retira $\text{SO}_3(\text{g})$ del sistema en el equilibrio, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se reponga el $\text{SO}_3(\text{g})$ extraído, es decir, hacia la formación de $\text{SO}_3(\text{g})$.

4.83. Se tiene el equilibrio:



- a) En un recipiente de 1,00 L, donde previamente se ha hecho el vacío, se introducen 20,44 g de NH_4HS , y se calienta a 50°C . Calcule los moles de cada especie presentes en el equilibrio.
 b) ¿Qué pasa si el recipiente es de 100 L en las mismas condiciones que el apartado anterior? Calcule los moles de cada especie presentes en el equilibrio.
 c) Calcule la composición del sistema en equilibrio si en un recipiente de 1,00 L, en donde previamente se ha hecho el vacío, se introducen 0,200 mol de NH_3 y 0,100 mol de H_2S a 50°C .
 d) Calcule la composición del sistema en equilibrio si en un recipiente de 1,00 L, en donde previamente se ha hecho el vacío, se introducen 0,00100 mol de NH_3 y 0,100 mol de H_2S a 50°C .

(Valencia 2007)

a) El número de moles iniciales de NH_4HS es:

$$20,44 \text{ g NH}_4\text{HS} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{HS}}{51,1 \text{ g NH}_4\text{HS}} = 0,400 \text{ mol NH}_4\text{HS}$$

La tabla de moles es:

	NH_4HS	NH_3	H_2S
n_{inicial}	0,400	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,400 - x$	x	x

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, existe el mismo número de moles de NH_3 y H_2S por lo que sus presiones parciales serán iguales:

$$p = p_{\text{NH}_3} = p_{\text{H}_2\text{S}}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{NH}_3}) (p_{\text{H}_2\text{S}}) = p^2$$

El valor de la presión parcial de cada gas es:

$$1,7 = p^2 \quad \rightarrow \quad p = 1,3 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de NH_3 y H_2S correspondientes a esa presión es:

$$x = \frac{1,3 \text{ atm} \cdot 1,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (50 + 273,15) \text{ K}} = 0,049 \text{ mol}$$

Los moles de NH_4HS en el equilibrio son:

$$0,400 \text{ mol NH}_4\text{HS} - \left(0,049 \text{ mol NH}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{HS}}{1 \text{ mol NH}_3} \right) = 0,35 \text{ mol NH}_4\text{HS}$$

b) Como la temperatura es la misma, se mantiene el valor de la constante de equilibrio y con ella las presiones parciales de los gases:

$$p_{\text{NH}_3} = p_{\text{H}_2\text{S}} = 1,3 \text{ atm}$$

El número de moles de NH_3 y H_2S correspondientes a esa presión para un recipiente de 100 L es:

$$x = \frac{1,3 \text{ atm} \cdot 100 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (50 + 273,15) \text{ K}} = 4,9 \text{ mol}$$

Como se observa, el número de moles de gas que se forman y, por tanto, de NH_4HS que se transforman (4,9) es mucho mayor que el número de moles de NH_4HS iniciales (0,400) lo cual quiere decir que **en un matraz de 100 L** todo el NH_4HS se descompone y **no se alcanza el equilibrio**.

c) Como la temperatura permanece constante, la situación es la misma que la del apartado anterior y las presiones correspondiente a los moles iniciales de NH_3 y H_2S son:

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{0,200 \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (50 + 273,15) \text{ K}}{1,00 \text{ L}} = 5,30 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{0,100 \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (50 + 273,15) \text{ K}}{1,00 \text{ L}} = 2,65 \text{ atm}$$

La reacción evoluciona hacia la izquierda para la formación de NH_4HS y que se alcance el equilibrio. La tabla de presiones es:

	NH_4HS	NH_3	H_2S
p_{inicial}	—	5,30	2,65
$p_{\text{transformado}}$	—	p	p
p_{formado}	x	—	—
$p_{\text{equilibrio}}$	x	$5,30 - p$	$2,65 - p$

La presión correspondiente a la cantidad de sustancia transformada es:

$$1,7 = (5,30 - p) \cdot (2,65 - p) \quad \rightarrow \quad p = 2,1 \text{ atm}$$

El número de moles correspondientes a esa presión es:

$$x = \frac{2,1 \text{ atm} \cdot 1,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (50 + 273,15) \text{ K}} = 0,079 \text{ mol}$$

Los cantidades de las especies en el equilibrio son:

$$(0,200 - 0,079) \text{ mol NH}_3 = 0,12 \text{ mol NH}_3$$

$$(0,100 - 0,079) \text{ mol H}_2\text{S} = 0,021 \text{ mol H}_2\text{S}$$

$$0,079 \text{ mol NH}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{HS}}{1 \text{ mol NH}_3} = 0,079 \text{ mol NH}_4\text{HS}$$

d) Como la temperatura permanece constante, la situación es la misma que la del apartado anterior y las presiones correspondiente a los moles iniciales de NH_3 y H_2S son:

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{0,0100 \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (50 + 273,15) \text{ K}}{1,00 \text{ L}} = 0,0265 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{0,100 \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (50 + 273,15) \text{ K}}{1,00 \text{ L}} = 2,65 \text{ atm}$$

El sistema se desplaza hacia la izquierda para la formación de NH_4HS y que se alcance el equilibrio. La tabla de presiones es:

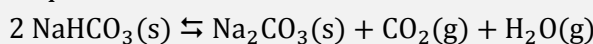
	NH_4HS	NH_3	H_2S
p_{inicial}	—	0,0265	2,65
$p_{\text{transformado}}$	—	p	p
p_{formado}	x	—	—
$p_{\text{equilibrio}}$	x	$0,0265 - p$	$2,65 - p$

La presión correspondiente a la cantidad de sustancia transformada es:

$$1,7 = (0,0265 - p) \cdot (2,65 - p) \quad \rightarrow \quad p = 3,2 \text{ atm}$$

El valor de la presión obtenido carece de sentido, ya que es mayor que las presiones parciales iniciales de ambos gases. Esto quiere decir que las cantidades de NH_3 y H_2S se consumen completamente para formar NH_4HS y **no se alcanza el equilibrio** en esas condiciones de presión y temperatura.

4.84. Con los datos que se indican en la tabla, referidos a 25 °C, calcule la constante K_p a 25 °C y 160 °C para el equilibrio:



	$\text{NaHCO}_3(\text{s})$	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	-949	-1 131	-394	-242
S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	102	136	214	189

(Datos. Para resolver este problema hay que suponer que $\Delta_r H^\circ$ es constante en el intervalo de temperatura considerado, que la fase gaseosa puede considerarse ideal y que la variación de K_p con la presión total es despreciable)

(Valencia 2007)

La constante K_p puede calcularse por medio de la ecuación:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

El valor de ΔG° se calcula a partir de la expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

▪ La variación de entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Para la reacción dada:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + \Delta_f H^\circ(\text{Na}_2\text{CO}_3)] - 2 \Delta_f H^\circ(\text{NaHCO}_3) = \\ &= \left(1 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-242 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 1 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-394 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right) + \left(1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{-1131 \text{ kJ}}{\text{mol Na}_2\text{CO}_3} \right) - \\ &\quad - \left(2 \text{ mol NaHCO}_3 \cdot \frac{-949 \text{ kJ}}{\text{mol NaHCO}_3} \right) = 131 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

▪ La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta S^\circ = \sum \nu_p S^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r S^\circ(\text{reactivos})$$

Para la reacción dada:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= [S^\circ(\text{H}_2\text{O}) + S^\circ(\text{CO}_2) + S^\circ(\text{Na}_2\text{CO}_3)] - 2 S^\circ(\text{NaHCO}_3) = \\ &= \left(1 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{189 \text{ J}}{\text{mol H}_2\text{O} \cdot \text{K}} \right) + \left(1 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{214 \text{ J}}{\text{mol CO}_2 \cdot \text{K}} \right) + \left(1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{136 \text{ J}}{\text{mol Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}} \right) - \\ &\quad - \left(2 \text{ mol NaHCO}_3 \cdot \frac{102 \text{ J}}{\text{mol NaHCO}_3 \cdot \text{K}} \right) = 335 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

El valor de la energía de Gibbs a 25 °C es:

$$\Delta G^\circ = (131 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(335 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}] \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 31,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

El valor de K_p a 25 °C es:

$$K_{p(25^\circ\text{C})} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{31,1 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}}\right) = 3,56 \cdot 10^{-6}$$

La ecuación de van't Hoff (1884) permite calcular la dependencia de K_p con la temperatura:

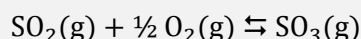
$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

El valor de la constante K_p a 160 °C es:

$$\ln \frac{K_{p(160^\circ\text{C})}}{3,56 \cdot 10^{-6}} = \frac{131 \text{ kJ mol}^{-1}}{8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{(25 + 273,15) \text{ K}} - \frac{1}{(160 + 273,15) \text{ K}} \right)$$

Se obtiene, $K_{p(160^\circ\text{C})} = 50,6$.

4.85. A 700 °C, $K_c = 20,4$ para la reacción:



- a) ¿Cuál es el valor de K_c para la reacción $\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$?
 b) ¿Cuál es el valor de K_c para la reacción $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$?
 c) ¿Cuál es el valor de K_p para la reacción $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$?

(Valencia 2007)

La expresión de la constante de equilibrio K_c de la reacción dada es:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2] [\text{O}_2]^{1/2}} = 20,4$$

a) La expresión de la constante de equilibrio de la reacción propuesta es:

$$K_{c(a)} = \frac{[\text{SO}_2] [\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{SO}_3]}$$

Comparando esta constante con la de la reacción dada se observa que la relación entre ambas es:

$$K_{c(a)} = \frac{1}{K_c}$$

El valor de la constante $K_{c(a)}$ es:

$$K_{c(a)} = \frac{1}{20,4} = 4,90 \cdot 10^{-2}$$

b) La expresión de la constante de equilibrio de la reacción propuesta es:

$$K_{c(b)} = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}$$

Comparando esta constante con la de la reacción dada se observa que la relación entre ambas es:

$$K_{c(b)} = (K_c)^2$$

El valor de la constante $K_{c(b)}$ es:

$$K_{c(b)} = (20,4)^2 = 416$$

c) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

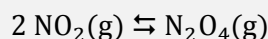
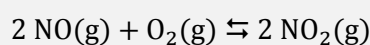
siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - (2 + 1) = -1$

Se obtiene, $K_p = K_c (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 416 \cdot [0,082 \cdot (700 + 273,15)]^{-1} = 5,21$$

4.86. La formación del tetróxido de dinitrógeno, N_2O_4 , se explica mediante las reacciones siguientes:

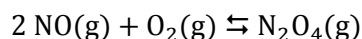


a) ¿Qué relación existe entre las constantes de los dos equilibrios con la constante de equilibrio de la reacción global?

b) ¿Hacia dónde se desplaza el equilibrio global si se aumenta la concentración de oxígeno?

(Canarias 2008) (Canarias 2009)

a) Sumando las ecuaciones dadas se obtiene la ecuación correspondiente a la reacción global:



La constante de equilibrio, K_c , de la reacción global es:

$$K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{O}_2] [\text{NO}]^2}$$

La constante de equilibrio, K_1 , de la primera reacción es:

$$K_1 = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{O}_2] [\text{NO}]^2}$$

La constante de equilibrio, K_2 , de la segunda reacción es:

$$K_2 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$$

Como se observa, $[\text{NO}_2]^2$ no aparece en la reacción global, por lo tanto, despejando este valor en K_1 y K_2 e igualando se obtiene:

$$\left. \begin{array}{l} [\text{NO}_2]^2 = K_1 [\text{O}_2] [\text{NO}]^2 \\ [\text{NO}_2]^2 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{K_2} \end{array} \right\} \rightarrow K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{O}_2] [\text{NO}]^2} = K_1 \cdot K_2$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si se aumenta la concentración de O_2 , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que disminuya esta, es decir, hacia la formación de N_2O_4 .

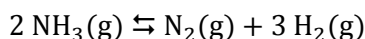
4.87. A $400\text{ }^\circ\text{C}$ y presión total de 10 atm , el amoníaco, NH_3 , contenido en un recipiente se encuentra disociado en sus elementos, H_2 y N_2 , en un 80% .

a) Calcule el valor de la presión en el recipiente si la disociación fuese del 50% sin variar ni el volumen ni la temperatura.

b) La temperatura que debería alcanzar el recipiente para que la disociación volviera a ser del 80% , sin variar el volumen ni la presión aplicada en el apartado a).

(Canarias 2008) (Canarias 2012)

El equilibrio correspondiente a la disociación del NH_3 es:



a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del grado de disociación y del número de moles iniciales es:

	NH_3	N_2	H_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$\frac{1}{2} n\alpha$	$\frac{3}{2} n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$\frac{1}{2} n\alpha$	$\frac{3}{2} n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + \frac{1}{2} n\alpha + \frac{3}{2} n\alpha = n(1 + \alpha)$		

De acuerdo con la ley de Dalton las presiones parciales (1801):

$$p_i = p y_i$$

Los valores de las presiones parciales son:

$$p_{NH_3} = p \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} = 10\text{ atm} \cdot \frac{(1-0,80)}{(1+0,80)} = 1,1\text{ atm}$$

$$p_{N_2} = p \frac{n\alpha}{2n(1+\alpha)} = 10\text{ atm} \cdot \frac{0,80}{2 \cdot (1+0,80)} = 2,2\text{ atm}$$

$$p_{H_2} = p \frac{3n\alpha}{2n(1+\alpha)} = 10\text{ atm} \cdot \frac{3 \cdot 0,80}{2 \cdot (1+0,80)} = 6,7\text{ atm}$$

La expresión de la constante K_p es:

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

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{2,2 \cdot (6,7)^3}{(1,1)^2} = 5,5 \cdot 10^2$$

Aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales a la expresión de la constante K_p se obtiene:

$$K_p = \frac{\left(p \frac{n\alpha}{2n(1+\alpha)}\right) \left(p \frac{3n\alpha}{2n(1+\alpha)}\right)^3}{\left(p \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}\right)^2} = \frac{27 p^2 \alpha^4}{16 (1-\alpha^4)}$$

La presión necesaria para que $\alpha = 50 \%$, manteniendo V y T constantes, es:

$$5,5 \cdot 10^2 = \frac{27 (0,50)^4}{16 (1 - 0,50^4)} \cdot p^2 \quad \rightarrow \quad p = 70 \text{ atm}$$

b) Considerando comportamiento ideal, y que V y n deben permanecer constantes, se cumple la ley de Gay-Lussac (1802):

$$c = \frac{n}{V} \quad \rightarrow \quad \frac{p_1}{RT_1} = \frac{p_2}{RT_2} \quad \rightarrow \quad \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

El valor de la temperatura es:

$$\frac{10 \text{ atm}}{(400 + 273,15) \text{ K}} = \frac{70 \text{ atm}}{T_2} \quad \rightarrow \quad T_2 = 4 \text{ 712 K}$$

(Problema similar al propuesto en Valencia 2004, y en Canarias 2012 solo se pregunta el apartado a).

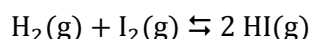
4.88. Una mezcla gaseosa constituida inicialmente por 3,50 mol de hidrógeno y 2,50 mol de yodo, se calienta a 400 °C en un recipiente de 10,0 L. Cuando se alcanza el equilibrio se obtienen 4,50 mol de HI. Calcule:

a) El valor de las constantes de equilibrio K_c y K_p .

b) La concentración de los compuestos si el volumen se reduce a la mitad manteniendo constante la temperatura a 400 °C.

(Canarias 2008) (Canarias 2011)

a) El equilibrio a estudiar es:



La tabla de moles correspondiente al equilibrio

	H ₂	I ₂	HI
n_{inicial}	3,50	2,50	—
$n_{\text{transformado}}$	x	x	—
n_{formado}	—	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$3,50 - x$	$2,50 - x$	$2x$

A partir del número de moles de HI en el equilibrio se obtiene el valor de x :

$$2x = 4,50 \text{ mol} \quad \rightarrow \quad x = 2,25 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{H}_2] = \frac{(3,50 - 2,25) \text{ mol}}{10,0 \text{ L}} = 0,125 \text{ M}$$

$$[\text{I}_2] = \frac{(2,50 - 2,25) \text{ mol}}{10,0 \text{ L}} = 0,0250 \text{ M}$$

$$[\text{HI}] = \frac{4,50 \text{ mol}}{10,0 \text{ L}} = 0,450 \text{ M}$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] [\text{I}_2]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{(0,450)^2}{0,125 \cdot 0,0250} = 64,8$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta\nu = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - (1 + 1) = 0$

Se obtiene, $K_p = K_c$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = K_c = 64,8$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si el volumen se reduce a la mitad, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se debería desplazar en el sentido en el que se contrarreste la modificación realizada, pero como los reactivos y productos ocupan el mismo volumen el equilibrio no se altera aunque las concentraciones se hagan el doble.

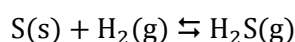
4.89. El azufre funde a 119 °C y hierve a 445 °C. Escriba la expresión de la constante de equilibrio para la formación de sulfuro de hidrógeno, H_2S , a partir de azufre e hidrógeno gaseoso a las siguientes temperaturas:

- a) 30 °C
- b) 160 °C
- c) 520 °C

(Canarias 2008)

Los equilibrios correspondientes a la formación del H_2S a diferentes temperaturas son:

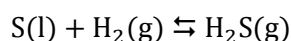
a) A la temperatura de 30 °C:



La constante de equilibrio, $K_{p(30\text{ °C})}$, de dicha reacción es:

$$K_{p(30\text{ °C})} = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}}$$

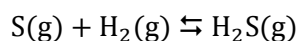
b) A la temperatura de 160 °C el azufre se ha vuelto líquido:



La constante de equilibrio, $K_{p(160\text{ °C})}$, de dicha reacción es:

$$K_{p(160\text{ °C})} = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}}$$

c) A la temperatura de 520 °C todas las especies se encuentran en estado gaseoso:



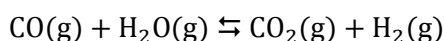
La constante de equilibrio, $K_{p(520\text{ }^\circ\text{C})}$, de dicha reacción es:

$$K_{p(520\text{ }^\circ\text{C})} = \frac{(p_{\text{H}_2\text{S}})}{(p_{\text{S}})(p_{\text{H}_2})}$$

4.90. En un reactor se introduce una mezcla de gases, gas gasógeno, cuya composición en volumen es: 25,0 % de CO, 5,00 % de H₂, 3,00 % de CO₂, 10,0 % de H₂O y 57,0 % de N₂. El monóxido de carbono reacciona con agua formándose hidrógeno y dióxido de carbono, siendo la constante de equilibrio 1,6 a 1.000 K. ¿Cuál es la composición de los gases cuando se alcanza el equilibrio a 1.000 K?

(Galicia 2008)

El equilibrio a estudiar es el siguiente:



De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), la composición volumétrica de una mezcla gaseosa coincide con su composición molar.

Teniendo en cuenta que inicialmente se encuentran presentes todas las especies se debe calcular el cociente de reacción, Q_c , para saber en qué sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[\text{CO}_2]_0 [\text{H}_2]_0}{[\text{CO}]_0 [\text{H}_2\text{O}]_0} = \frac{\left(\frac{0,0300}{V}\right) \cdot \left(\frac{0,0500}{V}\right)}{\left(\frac{0,250}{V}\right) \cdot \left(\frac{0,100}{V}\right)} = 0,0600$$

Como se observa, $Q_c < K_c$, para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de Q_c debe aumentar hasta igualarse a K_c . Para ello, el numerador debe aumentar y el denominador debe disminuir, por lo tanto, **el equilibrio se debe desplazar hacia la formación de CO₂ y H₂.**

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂
n_{inicial}	0,250	0,100	0,0300	0,0500
$n_{\text{transformado}}$	x	x	—	—
n_{formado}	—	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,250 - x$	$0,100 - x$	$0,0300 + x$	$0,0500 + x$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2] [\text{H}_2]}{[\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\left(\frac{n_{\text{CO}_2}}{V}\right) \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{\text{CO}}}{V}\right) \left(\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V}\right)} = \frac{(n_{\text{CO}_2}) (n_{\text{H}_2})}{(n_{\text{CO}}) (n_{\text{H}_2\text{O}})}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c se obtiene el número de moles transformados:

$$1,60 = \frac{(0,0300 + x) \cdot (0,0500 + x)}{(0,250 - x) \cdot (0,100 - x)} \quad \rightarrow \quad x = 6,40 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

La composición de la mezcla en equilibrio es:

$$n_{\text{CO}} = (0,250 - 6,40 \cdot 10^{-2}) \text{ mol} = 0,186 \text{ mol CO} \rightarrow 18,6 \% \text{ CO}$$

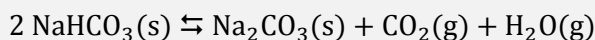
$$n_{\text{H}_2\text{O}} = (0,10 - 6,40 \cdot 10^{-2}) \text{ mol} = 0,0360 \text{ mol H}_2\text{O} \rightarrow 3,60 \% \text{ H}_2\text{O}$$

$$n_{\text{CO}_2} = (0,030 + 6,40 \cdot 10^{-2}) \text{ mol} = 0,0940 \text{ mol CO}_2 \rightarrow 9,40 \% \text{ CO}_2$$

$$n_{\text{H}_2} = (0,050 + 6,40 \cdot 10^{-2}) \text{ mol} = 0,114 \text{ mol H}_2 \rightarrow 11,4 \% \text{ H}_2$$

El 57,0 % restante es N_2 , que se comporta como inerte.

4.91. El método Solvay se utiliza para fabricar carbonato de sodio a nivel industrial. Consta de una serie de etapas, obteniéndose el producto por calcinación del hidrogenocarbonato de sodio, de acuerdo con el equilibrio siguiente:



En un recipiente de 2,00 L de capacidad se introducen 5,00 g de hidrogenocarbonato de sodio que se calientan a 400 °C. Si la presión en el equilibrio es 972 mmHg, calcule:

- a) Las constantes K_p y K_c para el equilibrio indicado.
 b) Los gramos de NaHCO_3 , Na_2CO_3 , CO_2 y H_2O presentes en el equilibrio.
 c) La composición del sistema en equilibrio cuando en un recipiente vacío de 1,00 L, calentado a 400 °C, se introducen:

c1) 2,00 g de $\text{NaHCO}_3(\text{s})$, 3,00 g de $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$, 1,00 g de $\text{CO}_2(\text{g})$ y 1,00 g de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

c2) 0,500 g de $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ y 1,00 g de $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$.

(Valencia 2008)

- a) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{CO}_2}) (p_{\text{H}_2\text{O}})$$

Según la estequiometría de la reacción, las cantidades y las presiones parciales de CO_2 y H_2O en el equilibrio son iguales y; de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left. \begin{array}{l} p_{\text{total}} = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} \\ p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} \end{array} \right\} \rightarrow p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{total}}}{2} = \frac{972 \text{ mmHg}}{2} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 0,639 \text{ atm}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (0,639)^2 = 0408$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = (1 + 1) - 0 = 2$

Se obtiene, $K_c = K_p (RT)^{-2}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 0,408 \cdot [0,082 \cdot (400 + 273,15)]^{-2} = 1,34 \cdot 10^{-4}$$

- b) Considerando comportamiento ideal, la presión en el equilibrio permite calcular la cantidad de gas, así como las cantidades de sólido formado y transformado:

$$x = \frac{0,639 \text{ atm} \cdot 2,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (400 + 273,15) \text{ K}} = 2,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2$$

Las masas de los gases son:

$$2,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{44,0 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = 1,02 \text{ g CO}_2$$

$$2,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{18,0 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 0,417 \text{ g H}_2\text{O}$$

Relacionando CO_2 con Na_2CO_3 :

$$2,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{106,0 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} = 2,46 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$$

Relacionando CO_2 con NaHCO_3 :

$$2,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{2 \text{ mol NaHCO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{84,0 \text{ g NaHCO}_3}{1 \text{ mol NaHCO}_3} = 3,90 \text{ g NaHCO}_3$$

$$5,00 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (inicial)} - 3,90 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (transformado)} = 1,10 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (equilibrio)}$$

c1) Las presiones correspondiente a los moles iniciales de CO_2 y H_2O son, respectivamente:

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{(1,00 \text{ g CO}_2) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (400 + 273,15) \text{ K}}{1,00 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44,0 \text{ g CO}_2} = 1,25 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(1,00 \text{ g H}_2\text{O}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (400 + 273,15) \text{ K}}{1,00 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18,0 \text{ g H}_2\text{O}} = 3,07 \text{ atm}$$

Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, Q_p , para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_p = (p_{\text{H}_2\text{O}})_0 (p_{\text{CO}_2})_0 = 3,07 \cdot 1,25 = 3,84$$

Como se observa, $Q_p > K_p$, por lo que para que se alcance el equilibrio Q_p debe hacerse menor, por lo que el sistema **se desplaza hacia la formación de NaHCO_3** .

Llamando p las cantidades de CO_2 y de H_2O que se transforman, en términos de presión, la tabla correspondiente al equilibrio es:

	NaHCO_3	Na_2CO_3	CO_2	H_2O
n_{inicial}	n	n'	1,25	3,07
$n_{\text{transformado}}$	—	x	p	p
n_{formado}	$2x$	x	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	$n + 2x$	$n' - x$	$1,25 - p$	$3,07 - p$

El valor de la cantidad que se transforma es:

$$0,408 = (1,25 - p) \cdot (3,07 - p) \quad \longrightarrow \quad p = 1,05 \text{ atm}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{CO}_2} = (1,25 - 1,05) \text{ atm} = 0,200 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = (3,07 - 1,05) \text{ atm} = 2,02 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, las masas de ambos gases en el equilibrio son:

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{0,200 \text{ atm} \cdot 1,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (400 + 273,15) \text{ K}} \cdot \frac{44,0 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = 0,159 \text{ g CO}_2$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2,02 \text{ atm} \cdot 1,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (400 + 273,15) \text{ K}} \cdot \frac{18,0 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 0,659 \text{ g H}_2\text{O}$$

El número de moles de sólido se obtiene a partir de la presión del gas transformado:

$$x = \frac{1,05 \text{ atm} \cdot 1,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (400 + 273,15) \text{ K}} = 1,90 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2$$

Relacionando CO_2 con Na_2CO_3 :

$$1,90 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{106,0 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} = 2,01 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$$

$$3,00 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \text{ (inicial)} - 2,01 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \text{ (transformado)} = 0,990 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \text{ (equilibrio)}$$

Relacionando CO_2 con NaHCO_3 :

$$1,90 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{2 \text{ mol NaHCO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{84,0 \text{ g NaHCO}_3}{1 \text{ mol NaHCO}_3} = 3,19 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (formado)}$$

$$2,00 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (inicial)} + 3,19 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (formado)} = 5,19 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (equilibrio)}$$

c2) Al existir **inicialmente** solo las **especies sólidas**, para que se alcance el equilibrio el sistema **se desplaza hacia** la formación de las **especies gaseosas**.

Como la temperatura es la misma que en el apartado anterior, los valores de la constante y de las presiones en el equilibrio también lo son. Considerando comportamiento ideal, la cantidad de sólido descompuesto se obtiene a partir de la presión del gas formado:

$$x = \frac{0,639 \text{ atm} \cdot 1,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (400 + 273,15) \text{ K}} = 1,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2$$

Relacionando CO_2 con NaHCO_3 :

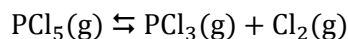
$$1,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{2 \text{ mol NaHCO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{84,0 \text{ g NaHCO}_3}{1 \text{ mol NaHCO}_3} = 1,95 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (transformado)}$$

Como se observa, la masa de NaHCO_3 que se descompone (1,95 g) es mayor que la masa de NaHCO_3 inicial (0,500 g) lo cual quiere decir que, en un recipiente de 1,00 L a 400 °C, todo el NaHCO_3 se descompone y **no se alcanza el equilibrio**.

4.92. Las concentraciones de equilibrio correspondientes a la reacción entre el tricloruro de fósforo y el cloro para dar pentacloruro de fósforo, todos ellos en fase gaseosa, se expresan en mol L^{-1} y son respectivamente, 0,20; 0,10 y 0,40. El proceso se realiza en un matraz de 1,0 L y, una vez alcanzado el equilibrio se añaden 0,10 mol de cloro gaseoso. Calcule cuál será la nueva concentración de pentacloruro de fósforo expresada en g L^{-1} .

(Castilla y León 2008)

El equilibrio correspondiente a la disociación del PCl_5 es:



La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{0,40}{0,20 \cdot 0,10} = 20$$

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si al equilibrio anterior se le añade 0,10 mol de Cl_2 , de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza hacia la formación de PCl_5 para así conseguir consumir el Cl_2 añadido. La tabla de moles correspondiente al nuevo equilibrio es:

	PCl_3	Cl_2	PCl_5
n_{inicial}	0,20	(0,10 + 0,10)	0,40
$n_{\text{transformado}}$	x	x	—
n_{formado}	—	—	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,20 - x$	$0,20 - x$	$0,40 + x$

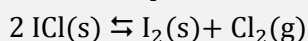
El número de moles transformados es:

$$20 = \frac{(0,40 + x)}{(0,20 - x) \cdot (0,20 - x)} \rightarrow x = 0,050 \text{ mol}$$

La concentración de PCl_5 al alcanzarse el nuevo equilibrio es:

$$\frac{(0,40 + 0,05) \text{ mol PCl}_5}{1,0 \text{ L}} \cdot \frac{208,5 \text{ g PCl}_5}{1 \text{ mol PCl}_5} = 94 \text{ g L}^{-1}$$

4.93. A 25 °C el equilibrio:



posee un valor de la constante $K_p = 0,24$.

Si se colocan 2,00 mol de cloro y un exceso de yodo en un recipiente de 1,00 L, calcule:

- La presión de cloro y su concentración en el equilibrio.
- El valor de la constante de equilibrio K_c .
- La cantidad de ICl formado.

(Córdoba 2008)

a) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = p_{\text{Cl}_2} = 0,24 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, la concentración de Cl_2 en el equilibrio es:

$$[\text{Cl}_2] = \frac{p_{\text{Cl}_2}}{RT} = \frac{0,24 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}} = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

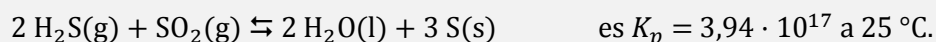
b) La expresión y valor de la constante K_c es:

$$K_c = [\text{Cl}_2] = 9,8 \cdot 10^{-3}$$

c) La masa de ICl que se forma es:

$$1,00 \text{ L} \cdot \frac{9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol Cl}_2}{1,00 \text{ L}} \cdot \frac{2 \text{ mol ICl}}{1 \text{ mol Cl}_2} \cdot \frac{162,5 \text{ g ICl}}{1 \text{ mol ICl}} = 3,2 \text{ g ICl}$$

4.94. La constante de equilibrio de la reacción:



Calcule el número de moles de cada gas en el equilibrio cuando se trata 1,00 mol de agua con exceso de azufre en un recipiente cerrado de 10,0 L a 25 °C.

(Canarias 2009)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{1}{(p_{\text{H}_2\text{S}})^2 (p_{\text{SO}_2})}$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción reacciona doble número de moles de H_2S que de SO_2 por lo que en el equilibrio la presión parcial del H_2S será el doble que la del SO_2 :

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = 2 p_{\text{SO}_2} = 2 p$$

Sustituyendo en la expresión de K_p se obtiene:

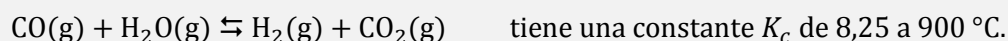
$$3,94 \cdot 10^{17} = \frac{1}{(2p)^2 \cdot p} \quad \rightarrow \quad p = 8,59 \cdot 10^{-7} \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de cada gas en el equilibrio es:

$$n_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{2pV}{RT} = \frac{2 \cdot (8,59 \cdot 10^{-7} \text{ atm}) \cdot 10,0 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}} = 7,02 \cdot 10^{-7} \text{ mol H}_2\text{S}$$

$$n_{\text{SO}_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{8,59 \cdot 10^{-7} \text{ atm} \cdot 10,0 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}} = 3,51 \cdot 10^{-7} \text{ mol SO}_2$$

4.95. La reacción:



En un recipiente de 25,0 L se mezclan 10,0 mol de CO y 5,00 mol de H_2O a 900 °C. Calcule en el equilibrio:

- Las concentraciones de todas las especies.
- La presión total de la mezcla.

(Canarias 2009)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂
n_{inicial}	10,0	5,00	—	—
$n_{\text{transformado}}$	—	—	x	x
n_{formado}	x	x	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	$10,0 - x$	$5,00 - x$	x	x
n_{total}	$(10,0 - x) + (5,00 - x) + x + x = 15,0$			

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\left(\frac{n_{\text{CO}_2}}{V}\right) \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{\text{CO}}}{V}\right) \left(\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V}\right)} = \frac{(n_{\text{CO}_2})(n_{\text{H}_2})}{(n_{\text{CO}})(n_{\text{H}_2\text{O}})}$$

El número de moles transformados es:

$$8,25 = \frac{x^2}{(10,0 - x) \cdot (5,00 - x)} \quad \rightarrow \quad x = 4,54 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{H}_2] = [\text{CO}_2] = \frac{4,54 \text{ mol}}{25,0 \text{ L}} = 0,182 \text{ M}$$

$$[\text{CO}] = \frac{(10,0 - 4,54) \text{ mol}}{25,0 \text{ L}} = 0,218 \text{ M} \quad [\text{H}_2\text{O}] = \frac{(5,00 - 4,54) \text{ mol}}{25,0 \text{ L}} = 0,0184 \text{ M}$$

b) Considerando comportamiento ideal, la presión ejercida por la mezcla gaseosa en el equilibrio es:

$$p_t = \frac{(15,0 \text{ mol}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (900 + 273,15) \text{ K}}{25,0 \text{ L}} = 57,7 \text{ atm}$$

4.96. Dado el proceso en fase gaseosa $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$:

- Establece la relación entre las constantes de equilibrio K_c y K_p .
- Si el proceso es endotérmico, ¿qué influencia ejerce sobre el mismo un aumento de temperatura?
- Si el proceso es exotérmico, ¿qué influencia ejerce sobre el mismo un aumento de presión?

(Canarias 2009)

a) La expresión de la constante de equilibrio K_c de la reacción es:

$$K_c = \frac{[\text{C}]}{[\text{A}] [\text{B}]}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 1 - 2 = -1$

Se obtiene, $K_p = K_c (RT)^{-1}$

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

b) Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y disminuya esta. Como se trata de un proceso endotérmico se desplaza hacia la formación de la especie C.

Si se aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de la especie C.

c) Las variaciones de presión (o volumen) son independientes de que el proceso sea exotérmico o endotérmico.

4.97. La descomposición térmica del hidrogenocarbonato de sodio (sólido) produce carbonato de sodio (sólido), dióxido de carbono (gas) y agua (gas). Por eso, se utiliza en la fabricación del pan, ya que, el dióxido de carbono que se desprende produce pequeñas burbujas en la masa, haciendo que esta "suba" al hornear el pan.

a) Ajuste la reacción, escribiendo las fórmulas de todos los compuestos que intervienen en la misma.
b) Calcule el calor de reacción en condiciones estándar y el intervalo de temperaturas en el que la reacción será espontánea, a partir de los siguientes datos termodinámicos (suponga que los valores de $\Delta_f H^\circ$ y S° no varían con la temperatura):

Compuesto	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Hidrogenocarbonato de sodio (s)	-947,7	102,1
Carbonato de sodio (s)	-1.131,0	136,0
Dióxido de carbono (g)	-393,5	213,6
Agua (g)	-241,8	188,7

c) Determine los valores de las constantes de equilibrio K_p y K_c , a 25 °C.

d) Si se calientan a 25 °C 100 g de hidrogenocarbonato de sodio en un recipiente cerrado de 2,00 L de capacidad:

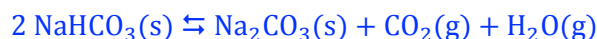
d-1) ¿Qué valor tendrá la presión parcial de cada uno de los gases y la presión total en el recipiente cuando se alcance el equilibrio?

d-2) ¿Qué masa de hidrogenocarbonato de sodio se habrá descompuesto a esa temperatura y qué masa total de sólido quedará en el recipiente?

Suponga en todos los casos un comportamiento ideal de los gases.

(Asturias 2009) (Castilla y León 2010) (Granada 2011)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la descomposición térmica del NaHCO_3 es:



b) La variación de entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Para la reacción dada:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + \Delta_f H^\circ(\text{Na}_2\text{CO}_3)] - 2 \Delta_f H^\circ(\text{NaHCO}_3) = \\ &= \left(1 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-241,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right) + \left(1 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right) + \left(1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{-1.131,0 \text{ kJ}}{\text{mol Na}_2\text{CO}_3} \right) - \\ &\quad - \left(2 \text{ mol NaHCO}_3 \cdot \frac{-947,7 \text{ kJ}}{\text{mol NaHCO}_3} \right) = 129,1 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta S^\circ = \sum \nu_p S^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r S^\circ(\text{reactivos})$$

Para la reacción dada:

$$\Delta S^\circ = [S^\circ(\text{H}_2\text{O}) + S^\circ(\text{CO}_2) + S^\circ(\text{Na}_2\text{CO}_3)] - 2 S^\circ(\text{NaHCO}_3) =$$

$$= \left(1 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{188,7 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O} \cdot \text{K}}\right) + \left(1 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{213,6 \text{ J}}{\text{mol CO}_2 \cdot \text{K}}\right) + \left(1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{136,0 \text{ J}}{\text{mol Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}}\right) - \left(2 \text{ mol NaHCO}_3 \cdot \frac{102,1 \text{ J}}{\text{mol NaHCO}_3 \cdot \text{K}}\right) = 334,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

El valor de la energía de Gibbs a 25 °C es:

$$\Delta G^\circ = (129,1 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(334,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}] \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 29,49 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un **proceso no espontáneo a 25 °C** ya que el valor de $\Delta G^\circ > 0$. En este tipo de reacciones en las que:

- $\Delta H > 0$, se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S > 0$, aumenta el desorden

Si $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$, entonces el valor de ΔG depende de cuál de los términos $|\Delta H|$ o $|T\Delta S|$ sea mayor, es decir, depende de cuál sea el valor de T . Si la temperatura es elevada, $|\Delta H| < |T\Delta S|$ y entonces $\Delta G < 0$ y la reacción es espontánea.

Para determinar a partir de qué temperatura ocurre esto es preciso determinar la temperatura de equilibrio ($\Delta G = 0$):

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{129,1 \text{ kJ mol}^{-1}}{334,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 386,4 \text{ K} \rightarrow 113,3 \text{ °C}$$

La reacción **se vuelve espontánea para $T > 113,3 \text{ °C}$** .

c) La constante K_p puede calcularse por medio de la ecuación:

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

El valor de la constante K_p a 25 °C es:

$$K_{p(25 \text{ °C})} = \exp\left[\frac{-29,49 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}}\right] = 6,78 \cdot 10^{-6}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 0 = 2$

Se obtiene, $K_c = K_p (RT)^{-2}$

El valor de la constante K_c a 25 °C es:

$$K_c = (6,78 \cdot 10^{-6}) \cdot [0,082 \cdot (25 + 273,15)]^{-2} = 1,14 \cdot 10^{-8}$$

d-1) La tabla de moles correspondiente al equilibrio:

	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	CO ₂	H ₂ O
n_{inicial}	n	—	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$2x$	—	—	—
n_{formado}	—	x	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - 2x$	x	x	x

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{CO}_2}) (p_{\text{H}_2\text{O}})$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, las cantidades de CO_2 y H_2O en el equilibrio son iguales, por lo tanto, sus presiones parciales también lo serán:

$$p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = p$$

Sustituyendo en la expresión de K_p se obtiene:

$$K_p = p^2$$

El valor de la presión parcial de cada gas es:

$$p = \sqrt{K_p} = \sqrt{6,78 \cdot 10^{-6}} = 2,60 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_{\text{total}} = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} = 2p$$

El valor de la presión total de la mezcla gaseosa es:

$$p_{\text{total}} = 2 \cdot (2,6 \cdot 10^{-3} \text{ atm}) = 5,20 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

d-2) A partir de la presión parcial del gas se obtiene el número de moles:

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{2,60 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \cdot 2,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}} = 2,13 \cdot 10^{-4} \text{ mol CO}_2$$

La masa de NaHCO_3 que se descompone es:

$$2,13 \cdot 10^{-4} \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{2 \text{ mol NaHCO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{84,0 \text{ g NaHCO}_3}{1 \text{ mol NaHCO}_3} = 0,0358 \text{ g NaHCO}_3$$

La masa de NaHCO_3 que queda sin descomponer en el equilibrio es:

$$100 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (inicial)} - 0,0358 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (transformado)} = 99,96 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (equilibrio)}$$

La masa de Na_2CO_3 que se forma es:

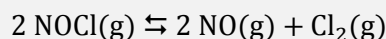
$$2,13 \cdot 10^{-4} \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{106,0 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} = 0,0226 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$$

La masa total de sólidos (NaHCO_3 y Na_2CO_3) en el equilibrio es:

$$99,96 \text{ g NaHCO}_3 + 0,0226 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 = 99,99 \text{ g sólidos}$$

(Este problema es el mismo que el propuesto en Navacerrada 1996 pero todo a 25 °C, en el problema propuesto en Castilla y León 2010 solo se preguntan los tres primeros apartados, y el cálculo de la constante es similar al propuesto en Valencia 2007. En Granada 2011 se realizan los cálculos a 125 °C).

4.98. En un recipiente de 1,0 L se introduce cloruro de nitrosilo, NOCl, y se calienta a 240 °C. Antes de producirse la descomposición la presión es de 0,88 atm. Una vez alcanzado el equilibrio:



la presión total es de 1,0 atm. Calcule:

- Composición de la mezcla en equilibrio.
- Grado de disociación.
- Presión parcial de cada uno de los gases en la mezcla.
- K_p y K_c a dicha temperatura.

(Murcia 2009) (Asturias 2011)

a-b) Considerando comportamiento ideal, la presión inicial permite calcular el número de moles de NOCl que se introducen en el recipiente:

$$n = \frac{0,88 \text{ atm} \cdot 1,0 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (240 + 273,15) \text{ K}} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol NOCl}$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	NOCl	NO	Cl ₂
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha$	$\frac{1}{2} n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$\frac{1}{2} n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + \frac{1}{2} n\alpha = n(1 + \frac{1}{2}\alpha)$		

La presión en el equilibrio permite calcular el grado de disociación del NOCl:

$$2,1 \cdot 10^{-2} \cdot (1 + \frac{1}{2}\alpha) \text{ mol} = \frac{1,0 \text{ atm} \cdot 1,0 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (240 + 273,15) \text{ K}} \rightarrow \alpha = 0,27 \rightarrow 27 \%$$

El número de moles de cada especie en el equilibrio es:

$$n_{\text{NOCl}} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot (1 - 0,27) = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{NO}} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 0,273 = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Cl}_2} = 0,5 \cdot 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 0,273 = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

c) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{NOCl}} = \frac{(1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (240 + 273,15) \text{ K}}{1,0 \text{ L}} = 0,63 \text{ atm}$$

$$p_{\text{NO}} = \frac{(5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (240 + 273,15) \text{ K}}{1,0 \text{ L}} = 0,24 \text{ atm}$$

$$p_{\text{Cl}_2} = \frac{(2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (240 + 273,15) \text{ K}}{1,0 \text{ L}} = 0,12 \text{ atm}$$

d) La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}] [\text{Cl}_2]^{1/2}}{[\text{NOCl}]} = \frac{\left(\frac{n_{\text{NO}}}{V}\right) \left(\frac{n_{\text{Cl}_2}}{V}\right)^{1/2}}{\left(\frac{n_{\text{NOCl}}}{V}\right)} = \frac{(n_{\text{NO}}) (n_{\text{Cl}_2})^{1/2}}{(n_{\text{NOCl}}) (V)^{1/2}}$$

Teniendo en cuenta que $V = 1,0 \text{ L}$, el valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{(5,7 \cdot 10^{-3}) \cdot (2,8 \cdot 10^{-3})^{1/2}}{(1,5 \cdot 10^{-2})} = 2,1 \cdot 10^{-2}$$

d) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}}) (p_{\text{Cl}_2})^{1/2}}{(p_{\text{NOCl}})}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{0,24 \cdot (0,12)^{1/2}}{0,63} = 0,13$$

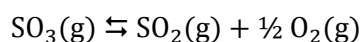
4.99. En la actualidad se está estudiando la utilización del SO_3 para almacenar energía solar. El SO_3 , es situado en una cámara cerrada, y se disocia a alta temperatura cuando incide sobre él la energía solar produciendo $\text{SO}_2(\text{g})$. A cierta temperatura el trióxido se encuentra disociado en un 52 % y la presión total que se alcanza dentro de la cámara es de 2,8 atm. Calcule:

a) La presión parcial de cada gas.

b) La constante K_p .

(Cádiz 2009)

a) El equilibrio correspondiente a la disociación del SO_3 es:



La tabla de moles del equilibrio en función de la cantidad inicial de SO_3 y del grado de disociación es:

	SO_3	SO_2	O_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha$	$\frac{1}{2}n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$\frac{1}{2}n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + \frac{1}{2}n\alpha = n(1 + \frac{1}{2}\alpha)$		

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p y_i$$

Los valores de las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{SO}_3} = p \frac{n(1 - \alpha)}{n(1 + \frac{1}{2}\alpha)} = 2,8 \text{ atm} \cdot \frac{(1 - 0,52)}{1 + (0,5 \cdot 0,52)} = 1,1 \text{ atm}$$

$$p_{\text{SO}_2} = p \frac{n\alpha}{n(1 + \frac{1}{2}\alpha)} = 2,8 \text{ atm} \cdot \frac{0,52}{1 + (0,5 \cdot 0,52)} = 1,2 \text{ atm}$$

$$p_{\text{O}_2} = p \frac{n\alpha}{2n(1 + \frac{1}{2}\alpha)} = 2,8 \text{ atm} \cdot \frac{0,52}{2 \cdot [1 + (0,5 \cdot 0,52)]} = 0,58 \text{ atm}$$

b) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{SO}_2}) (p_{\text{O}_2})^{1/2}}{(p_{\text{SO}_3})}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{1,2 \cdot (0,58)^{1/2}}{1,1} = 0,83$$

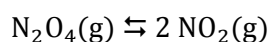
4.100. En un recipiente se tiene N_2O_4 a 15 °C y 1,0 atm. En estas condiciones el N_2O_4 contiene un 52 % en volumen de moléculas de NO_2 . Calcule:

- El grado de disociación de N_2O_4 .
- La constante de equilibrio K_p .
- ¿Cuál será el grado de disociación, a la misma temperatura, si la presión es de 3,0 atm?

(Castilla y León 2009)

a) De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), la composición volumétrica de una mezcla gaseosa coincide con su composición molar, así que si la mezcla en equilibrio contiene 52 % en volumen (moles) de NO_2 , el resto, 48 % en moles es N_2O_4 , por lo tanto, **el grado de disociación es del 48 %**.

b) El equilibrio correspondiente a la disociación del N_2O_4 es:



La tabla de moles en el equilibrio es:

	N_2O_4	NO_2
n_{inicial}	n	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—
n_{formado}	—	$2n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$2n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + 2n\alpha = n(1 + \alpha)$	

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{NO_2})^2}{p_{N_2O_4}}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión anterior puede escribirse como:

$$K_p = \frac{(p \cdot y_{NO_2})^2}{p \cdot y_{N_2O_4}} = \frac{\left(p \frac{2n\alpha}{n(1+\alpha)}\right)^2}{p \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = \frac{4 p \alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

El valor de la constante K_p es:

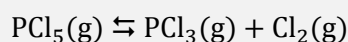
$$K_p = 4 \cdot \frac{1,0 \cdot (0,48)^2}{1 - (0,48)^2} = 1,2$$

c) El valor del grado de disociación, a la misma temperatura, para una presión de 3,0 atm es:

$$1,2 = 4 \cdot \frac{3,0 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha^2} \quad \rightarrow \quad \alpha = 0,30 \rightarrow 30 \%$$

Este valor es coherente con lo que predice el principio de Le Châtelier para un aumento de la presión, que el sistema debe desplazarse hacia donde haya menos moles de gas para que esta disminuya.

4.101. El equilibrio:



se establece calentando 10,43 g de PCl_5 a 150 °C un recipiente de 1,00 L de capacidad:

- Calcule el valor de K_c y el porcentaje de disociación del PCl_5 , sabiendo que la presión en el equilibrio es de 1,91 atm.
- Si la mezcla anterior se comprime hasta un volumen de 0,500 L, calcule las concentraciones en el equilibrio.
- ¿Cuál es la presión en el nuevo equilibrio?

(Córdoba 2009)

a) El número de moles iniciales es:

$$n = 10,43 \text{ g PCl}_5 \cdot \frac{1 \text{ mol PCl}_5}{208,5 \text{ g PCl}_5} = 0,0500 \text{ mol PCl}_5$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$		

La presión en el equilibrio permite calcular el valor del grado de disociación:

$$(1 + \alpha) = \frac{1,91 \text{ atm} \cdot 1,00 \text{ L}}{0,0500 \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (150 + 273,15) \text{ K}} \rightarrow \alpha = 0,101 \rightarrow 10,1 \%$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\left(\frac{n\alpha}{V}\right) \left(\frac{n\alpha}{V}\right)}{\frac{n(1-\alpha)}{V}} = \frac{n\alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

Teniendo en cuenta que $V = 1,00 \text{ L}$, el valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{0,0500 \cdot (0,101)^2}{1 - 0,101} = 5,67 \cdot 10^{-4}$$

El número de moles de cada especie en el equilibrio es:

$$n_{\text{Cl}_2} = n_{\text{PCl}_3} = 0,0500 \text{ mol} \cdot 0,101 = 0,00505 \text{ mol}$$

$$n_{\text{PCl}_5} = 0,0500 \text{ mol} \cdot (1 - 0,101) = 0,0450 \text{ mol}$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si al equilibrio anterior se le **reduce el volumen a la mitad**, de acuerdo con la ley de Boyle-Mariotte (1662), la presión se hace el doble, y según el principio de Le Châtelier, el equilibrio **se desplaza** en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde menos moles de gas haya, en este caso, **hacia la formación de PCl_5** .

La tabla de moles correspondiente al nuevo equilibrio es:

	PCl ₅	PCl ₃	Cl ₂
n_{inicial}	0,0450	0,00505	0,00505
$n_{\text{transformado}}$	—	x	x
n_{formado}	x	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,0450 + x$	$0,00505 - x$	$0,00505 - x$

El número de moles transformados es:

$$5,67 \cdot 10^{-4} = \frac{(0,00505 - x) \cdot (0,00505 - x)}{0,500 \cdot (0,0450 + x)} \quad \rightarrow \quad x = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Las concentraciones al alcanzarse el equilibrio son:

$$[\text{Cl}_2] = [\text{PCl}_3] = \frac{(0,00505 - 1,35 \cdot 10^{-3}) \text{ mol}}{0,500 \text{ L}} = 7,40 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{PCl}_5] = \frac{(0,04495 + 1,35 \cdot 10^{-3}) \text{ mol}}{0,500 \text{ L}} = 9,27 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

c) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el nuevo equilibrio son:

$$p_{\text{Cl}_2} = p_{\text{PCl}_3} = (7,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (150 + 273,15) \text{ K} = 0,257 \text{ atm}$$

$$p_{\text{PCl}_5} = (9,27 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (150 + 273,15) \text{ K} = 3,22 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_{\text{total}} = p_{\text{Cl}_2} + p_{\text{PCl}_3} + p_{\text{PCl}_5} = (0,257 + 0,257 + 3,22) \text{ atm} = 3,73 \text{ atm}$$

4.102. Dado el equilibrio correspondiente a la síntesis del amoníaco:



Justifique si las afirmaciones siguientes son verdaderas o falsas:

- a) Cuando aumenta la presión el equilibrio se desplaza hacia la derecha.
 b) La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] [\text{H}_2]^3}$$

- c) Al aumentar la temperatura la constante de equilibrio permanece invariable y el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.
 d) Para obtener mayor cantidad de NH₃(g) en el equilibrio, las condiciones más favorables son: bajas temperaturas y presiones elevadas.

(Valencia 2009)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Su aplicación sirve para ver cómo afectará al sistema en equilibrio cada uno de los cambios propuestos.

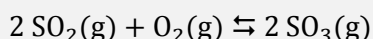
- a) **Verdadero.** Si aumenta la presión a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde haya menos moles de gas, en este caso, **hacia la formación la derecha.**

b) **Verdadero.** De acuerdo con la ley del equilibrio químico, la constante de equilibrio en función de las concentraciones es la relación entre las concentraciones de los productos y las concentraciones de los reactivos, cada una de ellas elevadas a sus correspondientes coeficientes estequiométricos.

c) **Falso.** Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume calor y esta desciende. Como se trata de un proceso exotérmico se desplaza hacia la izquierda. Sin embargo, como las concentraciones de los productos disminuyen y las de los reactivos aumentan, la constante de equilibrio alcanza otro valor.

d) **Verdadero.** Tal como se ha visto en los apartado a) y c), respectivamente, la formación de NH_3 se ve favorecida por el aumento de presión y el descenso de temperatura.

4.103. Una mezcla de volúmenes iguales de SO_2 y O_2 , medidos en las mismas condiciones de presión y temperatura, se coloca en un reactor de 4,00 L. Cuando a 727°C se establece el equilibrio:



las concentraciones de SO_2 y SO_3 son iguales y la presión del sistema de 114,8 atm.

I. Calcule:

- Número de moles iniciales de cada especie.
- Número de moles de cada especie en el equilibrio.
- El valor de las constantes K_c y K_p a 727°C .

II. En un recipiente de 1,00 L se introduce 1,00 mol de SO_3 . Calcule la composición del sistema cuando se alcanza el equilibrio a 727°C . Plantee una ecuación pero no es necesario que la resuelva.

III. Se dispone de una mezcla de SO_2 , O_2 y SO_3 en equilibrio. Indique el sentido en el que se desplaza el equilibrio cuando:

- Se elimina O_2 del reactor.
- Se aumenta la presión.
- Se introduce SO_3 en el reactor.

(Valencia 2009)

I. Llamando n al número de moles de iniciales de SO_2 y O_2 , la tabla de moles del equilibrio es:

	SO_2	O_2	SO_3
n_{inicial}	n	n	—
$n_{\text{transformado}}$	$2x$	x	—
n_{formado}	—	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - 2x$	$n - x$	$2x$
n_{total}	$(n - 2x) + (n - x) + 2x = (2n + x)$		

Como en el equilibrio $[\text{SO}_2] = [\text{SO}_3]$:

$$\frac{(n - 2x) \text{ mol}}{4,00 \text{ L}} = \frac{2x \text{ mol}}{4,00 \text{ L}} \quad \rightarrow \quad n = 4x$$

Considerando comportamiento ideal:

$$(2n + x) \text{ mol} = \frac{114,8 \text{ atm} \cdot 4,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (727 + 273,15) \text{ K}}$$

Los valores de x y n que se obtienen son:

$$n = 2,50 \text{ mol} \quad x = 0,625 \text{ mol}$$

a) Si se han introducido volúmenes iguales de cada especie gaseosa el número de moles de cada una de ellas será el mismo, **2,50 mol**.

b) El número de moles de cada especie en el equilibrio es:

$$n_{\text{SO}_2} = (2,50 - 2 \cdot 0,625) \text{ mol} = 1,25 \text{ mol SO}_2$$

$$n_{\text{O}_2} = (2,50 - 0,625) \text{ mol} = 1,88 \text{ mol O}_2$$

$$n_{\text{SO}_3} = (2 \cdot 0,625) \text{ mol} = 1,25 \text{ mol SO}_3$$

c) La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}$$

Como en el equilibrio se cumple que $[\text{SO}_2] = [\text{SO}_3]$ la expresión de K_c queda como:

$$K_c = \frac{1}{[\text{O}_2]} = \frac{V}{n_{\text{O}_2}}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{4,00}{1,88} = 2,13$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - (1 + 2) = -1$

Se obtiene, $K_p = K_c (RT)^{-2}$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 2,13 \cdot [0,082 \cdot (727 + 273,15)]^{-1} = 2,60 \cdot 10^{-2}$$

II. La tabla de moles para determinar la composición del nuevo equilibrio a la misma temperatura es:

	SO ₂	O ₂	SO ₃
n_{inicial}	—	—	1,00
$n_{\text{transformado}}$	—	—	2x
n_{formado}	2x	x	—
$n_{\text{equilibrio}}$	2x	x	1,00 - 2x

Teniendo en cuenta que $V = 1,00 \text{ L}$, de la expresión de la constante K_c se obtiene:

$$2,13 = \frac{(1 - 2x)^2}{x \cdot (2x)^2} \quad \rightarrow \quad 8,42x^3 - 4x^2 - 4x + 1 = 0$$

III. El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

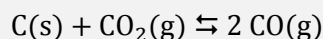
Su aplicación sirve para ver cómo afectará al sistema en equilibrio cada uno de los cambios propuestos.

a) Si se elimina O₂(g) del reactor, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se reponga el O₂(g) extraído, en este caso, **hacia la formación O₂(g) y SO₂(g)**.

b) Si se aumenta la presión a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde menos moles de gas haya, en este caso, hacia la formación de $\text{SO}_3(\text{g})$.

c) Si se introduce $\text{SO}_3(\text{g})$ del reactor, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el $\text{SO}_3(\text{g})$ añadido, en este caso, hacia la formación $\text{O}_2(\text{g})$ y $\text{SO}_2(\text{g})$.

4.104. Al poner en contacto 4,40 g de dióxido de carbono con carbono sólido en un recipiente cerrado de 10,0 L a 850 °C se establece el siguiente equilibrio:



El valor de K_c para este equilibrio a 850 °C es de 0,153. Calcule:

- El valor de K_p a 850 °C.
- La presión total en el equilibrio.
- La presión del monóxido de carbono en el equilibrio.
- La masa de dióxido de carbono en el equilibrio.

(Castilla y León 2010)

a) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_p = K_c (RT)$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 0,153 \cdot [0,082 \cdot (850 + 273,15)] = 14,1$$

b-c) El número de moles iniciales es:

$$4,40 \text{ g CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} = 0,100 \text{ mol CO}_2$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	C	CO ₂	CO
n_{inicial}	n	0,100	—
$n_{\text{transformado}}$	x	x	—
n_{formado}	—	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - x$	$0,100 - x$	$2x$
n_{total}	$(0,100 - x) + 2x = (0,1 + x)$		

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\frac{(0,1 - x)}{V}} = \frac{4x^2}{V(0,1 - x)}$$

El número de moles transformados es:

$$0,153 = \frac{4x^2}{10,0 \cdot (0,100 - x)} \quad \rightarrow \quad x = 0,0823 \text{ mol}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión total y la parcial del CO son, respectivamente:

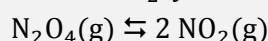
$$p_{\text{total}} = \frac{(0,100 + 0,0823) \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (850 + 273,15) \text{ K}}{10,0 \text{ L}} = 1,68 \text{ atm}$$

$$p_{\text{CO}} = \frac{(2 \cdot 0,082 \text{ mol}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (240 + 273,15) \text{ K}}{10,0 \text{ L}} = 1,52 \text{ atm}$$

d) La masa de CO_2 en el equilibrio es:

$$4,40 \text{ g CO}_2 \text{ (inicial)} - 0,0823 \text{ mol CO}_2 \text{ (transformado)} \cdot \frac{44,0 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = 0,792 \text{ g CO}_2$$

4.105. En un matraz se introducen 0,10 mol de N_2O_4 a 25 °C. Se produce la disociación que da lugar a la formación de NO_2 , y cuando se alcanza el equilibrio:



se observa que la fracción molar del NO_2 es 0,29. Si $K_p = 0,142$ a 25 °C, calcule:

- Presión total y presiones parciales de los gases en equilibrio.
- K_c y el grado de disociación.
- Si en el recipiente hubiera una mezcla de 0,50 mol de N_2O_4 y 1,5 mol de NO_2 , ¿estaría la mezcla en equilibrio? De no ser así ¿en qué sentido evolucionaría el equilibrio?

(Murcia 2010)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	N_2O_4	NO_2
n_{inicial}	0,10	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—
n_{formado}	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,10 - x$	$2x$
n_{total}	$(0,10 - x) + 2x = (0,10 + x)$	

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión de la constante K_p queda como:

$$K_p = \frac{(p \cdot y_{\text{NO}_2})^2}{p \cdot y_{\text{N}_2\text{O}_4}} = p \frac{(y_{\text{NO}_2})^2}{1 - y_{\text{NO}_2}}$$

El valor de la presión en el equilibrio es:

$$0,142 = p \cdot \frac{(0,29)^2}{1 - 0,29} \quad \rightarrow \quad p = 1,2 \text{ atm}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{NO}_2} = 1,2 \text{ atm} \cdot 0,29 = 0,35 \text{ atm} \quad p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1,2 \text{ atm} \cdot (1 - 0,29) = 0,85 \text{ atm}$$

b) A partir de la fracción molar del NO_2 se puede obtener el número de moles transformados:

$$0,29 = \frac{2x}{0,100 + x} \quad \rightarrow \quad x = 0,017 \text{ mol NO}_2$$

El grado de disociación del N_2O_4 es:

$$\alpha = \frac{0,017 \text{ mol (transformado)}}{0,100 \text{ mol (inicial)}} \cdot 100 = 17 \%$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta\nu = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_c = K_p (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

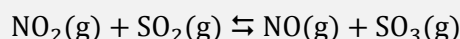
$$K_c = 0,142 \cdot [0,082 \cdot (25 + 273,15)]^{-1} = 5,8 \cdot 10^{-3}$$

c) Suponiendo un recipiente con un volumen de 1 L, para saber si el sistema se encuentra en equilibrio se calcula el valor del cociente de reacción, Q_c , y se compara con el valor de K_c :

$$Q_c = \frac{[\text{NO}_2]_0^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_0} = \frac{(1,5)^2}{0,50} = 4,5$$

Como se observa, $Q_c \neq K_c$, por lo tanto, el sistema no se encuentra en equilibrio. Para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de Q_c debe hacerse menor hasta igualarse a K_c , para ello, $[\text{NO}_2]$ debe disminuir y $[\text{N}_2\text{O}_4]$ debe aumentar, por lo tanto, **el equilibrio se desplaza hacia la formación de N_2O_4 .**

4.106. El NO_2 y el SO_2 reaccionan según la ecuación:



Una vez alcanzado el equilibrio, la composición de la mezcla contenida en un recipiente de 1,0 L de capacidad es 0,60 mol de SO_3 ; 0,40 mol de NO ; 0,10 mol de NO_2 y 0,80 mol de SO_2 .

Calcule el valor de K_p en esas condiciones y la cantidad en moles de NO que habría que añadir al recipiente, en las mismas condiciones, para que la cantidad de NO_2 fuera 0,30 mol.

(Córdoba 2010)

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}][\text{SO}_3]}{[\text{NO}_2][\text{SO}_2]} = \frac{\left(\frac{n_{\text{NO}}}{V}\right)\left(\frac{n_{\text{SO}_3}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{\text{NO}_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{\text{SO}_2}}{V}\right)} = \frac{(n_{\text{NO}})(n_{\text{SO}_3})}{(n_{\text{NO}_2})(n_{\text{SO}_2})}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{0,60 \cdot 0,40}{0,10 \cdot 0,80} = 3,0$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta\nu = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = (1 + 1) - (1 + 1) = 0$

Se obtiene, $K_c = K_p$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = K_p = 3,0$$

La tabla de moles del nuevo equilibrio es:

	NO ₂	SO ₂	NO	SO ₃
n_{inicial}	0,10	0,80	(0,40 + n)	0,60
$n_{\text{transformado}}$	—	—	x	x
n_{formado}	x	x	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	0,10 + x	0,80 + x	(0,40 + n) - x	0,60 - x

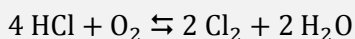
La cantidad de NO₂ en el equilibrio permite conocer el valor de los moles transformados, x :

$$(0,10 + x) = 0,30 \text{ mol} \rightarrow x = 0,20 \text{ mol}$$

La cantidad de NO que ha sido añadida es:

$$3,0 = \frac{(0,20 + n) \cdot 0,40}{0,30 \cdot 0,10} \rightarrow n = 2,1 \text{ mol NO}$$

4.107. Puede obtenerse cloro de acuerdo con la siguiente reacción que tiene lugar en fase gas:



- a) Obtenga la expresión de la constante de equilibrio K_p en función de la presión total (p) y de los moles de oxígeno que reaccionan (x), suponiendo que se mezclan 4 mol de HCl con 1 mol de O₂.
- b) Si a 390 °C se mezclan 0,0800 mol de HCl y 0,100 mol de O₂, se forman 0,0332 mol de Cl₂ a la presión total de 1,00 atm. Calcule el valor de K_p a esa temperatura y el volumen del recipiente que contiene la mezcla.

(Valencia 2010)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	HCl	O ₂	Cl ₂	H ₂ O
n_{inicial}	4	1	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$4x$	x	—	—
n_{formado}	—	—	$2x$	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$4 - 4x$	$1 - x$	$2x$	$2x$
n_{total}	$(4 - 4x) + (1 - x) + 2x + 2x = (5 - x)$			

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{H}_2\text{O}})^2 (p_{\text{Cl}_2})^2}{(p_{\text{HCl}})^4 (p_{\text{O}_2})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión de K_p queda como:

$$K_p = \frac{(p y_{\text{H}_2\text{O}})^2 (p y_{\text{Cl}_2})^2}{(p y_{\text{HCl}})^4 (p y_{\text{O}_2})} = \frac{\left(p \frac{2x}{5-x}\right)^2 \left(p \frac{2x}{5-x}\right)^2}{\left(p \frac{4(1-x)}{5-x}\right)^4 \left(p \frac{1-x}{5-x}\right)} = \frac{x^4 (5-x)}{16 p (1-x)^5}$$

b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es ahora:

	HCl	O ₂	Cl ₂	H ₂ O
n_{inicial}	0,0800	0,100	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$4x$	x	—	—
n_{formado}	—	—	$2x$	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,0800 - 4x$	$0,100 - x$	$2x$	$2x$
n_{total}	$(0,0800 - 4x) + (0,100 - x) + 2x + 2x = (0,180 - x)$			

El número de moles transformados se obtiene a partir de los moles de Cl_2 en el equilibrio:

$$0,0332 \text{ mol} = 2x \quad \rightarrow \quad x = 0,0166 \text{ mol}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{HCl}} = 1,00 \text{ atm} \cdot \frac{(0,0800 - 4 \cdot 0,0166) \text{ mol}}{(0,180 - 0,0166) \text{ mol}} = 0,0832 \text{ atm}$$

$$p_{\text{O}_2} = 1,00 \text{ atm} \cdot \frac{(0,100 - 0,0166) \text{ mol}}{(0,180 - 0,0166) \text{ mol}} = 0,510 \text{ atm}$$

$$p_{\text{Cl}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,00 \text{ atm} \cdot \frac{2 \cdot 0,0166 \text{ mol}}{(0,180 - 0,0166) \text{ mol}} = 0,203 \text{ atm}$$

El valor de la constante K_p es:

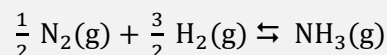
$$K_p = \frac{(0,203)^2 \cdot (0,203)^2}{(0,0832)^4 \cdot 0,510} = 69,5$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen del recipiente es:

$$V = \frac{(0,180 - 0,0166) \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (390 + 273,15) \text{ K}}{1,00 \text{ atm}} = 8,88 \text{ L}$$

4.108. El amoníaco es una sustancia muy importante en la sociedad actual al ser imprescindible en la obtención de tintes, plásticos, fertilizantes, ácido nítrico, productos de limpieza, explosivos y fibras sintéticas entre otros productos y como gas criogénico. Su síntesis fue realizada por F. Haber en 1908, mientras que K. Bosch desarrolló la planta industrial necesaria para ello en 1913.

El proceso que tiene lugar es un equilibrio en fase gaseosa:



Algunos datos termodinámicos de las especies implicadas se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 1

Sustancia	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
H ₂ (g)	0	+131
N ₂ (g)	0	+192
NH ₃ (g)	-46	+193

Haber obtuvo el Premio Nobel de Química de 1918 por su descubrimiento y, en el discurso de recepción del premio, dio los siguientes datos referentes al equilibrio citado más arriba.

Tabla 2

T (°C)	K_p	K_c	Fracción molar de NH ₃ en el equilibrio			
			1 atm	30 atm	100 atm	200 atm
200	0,66	26	0,15	0,68	0,81	0,86
400	0,014	0,76	$4,4 \cdot 10^{-3}$	0,11	0,25	0,36
600	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,11	$4,9 \cdot 10^{-4}$	0,014	0,045	0,083
800	$3,6 \cdot 10^{-4}$	0,032	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,012	0,022
1 000	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,014	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$

El proceso tiene lugar introduciendo nitrógeno e hidrógeno (obtenidos previamente) en proporción estequiométrica en el reactor en unas condiciones de 450 °C y entre 200 y 700 atm de presión, usando un catalizador. En las condiciones indicadas, la conversión en un solo paso (ver tabla 2) es muy baja por lo que los gases que salen del reactor se enfrían condensando y eliminando el amoníaco formado y reintroduciendo el nitrógeno e hidrógeno no combinados de nuevo en el reactor.

Las condiciones de p y T vienen fijadas por criterios no solo termodinámicos sino también cinéticos; el catalizador es hierro preparado especialmente de modo que tenga una gran superficie.

- A partir de los datos termodinámicos de la tabla 1 y suponiendo, en primera aproximación, que las magnitudes termodinámicas no varían con la temperatura, determine el intervalo de temperaturas en el que el proceso directo de formación del amoníaco será espontáneo.
- Represente y etiquete el diagrama energético del proceso tanto si ocurriese en fase gaseosa y ausencia del catalizador como en presencia del mismo comentando las diferencias entre ambos casos.
- Justifique, con detalle, la variación observada de los valores de la fracción molar de amoníaco en el equilibrio (tabla 2), en función de la temperatura y presión.
- Justifique la influencia que tiene el catalizador y la eliminación del amoníaco formado sobre el rendimiento en la producción de amoníaco.
- En una experiencia de laboratorio se introdujeron un mol de nitrógeno y tres moles de hidrógeno en un recipiente de 0,580 L a 300 °C y 200 atm. Analizada la muestra en el equilibrio, se encontró que la fracción molar de amoníaco es 0,628. ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio en esas condiciones?

(Asturias 2011)

- La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 & \text{proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 & \text{proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Para la reacción dada:

$$\Delta H^\circ = [\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3)] - [1/2 \Delta_f H^\circ(\text{N}_2) + 3/2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2)] = -46 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta S^\circ = \sum \nu_p S^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r S^\circ(\text{reactivos})$$

Para la reacción dada:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= [S^\circ(\text{NH}_3)] - [1/2 S^\circ(\text{N}_2) + 3/2 S^\circ(\text{H}_2)] = \\ &= \left(1 \text{ mol NH}_3 \cdot \frac{193 \text{ J}}{\text{K mol NH}_3}\right) - \left(\frac{1}{2} \text{ mol N}_2 \cdot \frac{192 \text{ J}}{\text{K mol N}_2}\right) - \left(\frac{3}{2} \text{ mol H}_2 \cdot \frac{131 \text{ J}}{\text{K mol H}_2}\right) = -99,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

Se trata de un proceso que se caracteriza por :

- $\Delta H < 0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S < 0$, disminuye el desorden

a temperaturas bajas se cumple que, $|\Delta H| > |T\Delta S|$, entonces $\Delta G < 0$ y la reacción se vuelve espontánea. Para determinar a partir de qué temperatura ocurre esto es preciso determinar la temperatura de equilibrio ($\Delta G = 0$):

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{-46 \text{ kJ mol}^{-1}}{-99,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 462 \text{ K} \rightarrow 189 \text{ °C}$$

La reacción es espontánea para $T < 189 \text{ °C}$, a temperaturas superiores, $\Delta G > 0$ y la reacción se hace no espontánea.

b) En la figura 1 se muestra el diagrama energético para las reacciones catalizada y no catalizada.

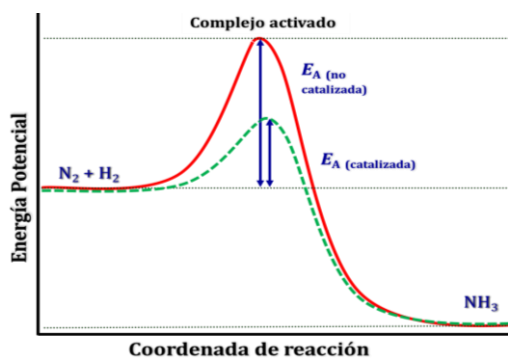


Figura 1

Como se puede observar, reacción no catalizada posee una energía de activación mayor que la de la reacción catalizada.

La presencia del catalizador produce una disminución de la energía de activación de las reacciones directa e inversa. Este hecho no afecta a la situación de equilibrio pero hace que este se alcance en menos tiempo.

c) En las siguientes gráficas se representa la fracción molar de NH_3 en el equilibrio frente a la temperatura a diferentes presiones y frente a la presión a diferentes temperaturas, respectivamente.

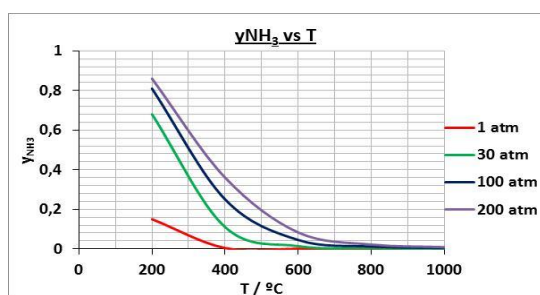


Figura 2

Como se observa en la gráfica que se muestra en la figura 3, a temperatura constante, un aumento de la presión produce un incremento de la cantidad de NH_3 producido.

Esto es consistente con el hecho de que se trata de un proceso en el que existen más moles de gas en los reactivos que en los productos.

Como se observa en la gráfica que se muestra en la figura 2, a presión constante, un aumento de la temperatura produce un descenso de la cantidad de NH_3 producido.

Esto es consistente con el hecho de que se trata de un proceso exotérmico, que se ve favorecido por las bajas temperaturas.

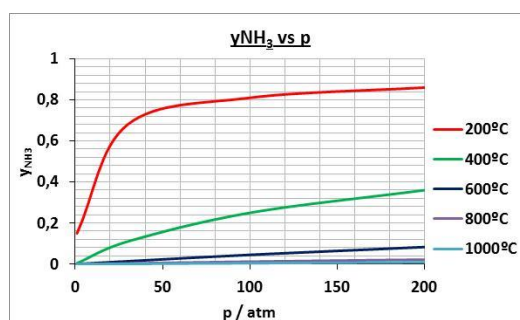


Figura 3

d) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Su aplicación sirve para ver cómo afectará al sistema en equilibrio cada uno de los cambios propuestos.

- La adición de un catalizador disminuye por igual las energías de activación de las reacciones directa e inversa con lo que se consigue que la reacción sea más rápida sin alterar para nada el equilibrio, por lo que la cantidad de NH_3 formado permanece constante.
- Si se elimina $\text{NH}_3(\text{g})$ del reactor, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se reponga el $\text{NH}_3(\text{g})$ extraído, por lo que el sistema se desplaza hacia la formación de NH_3 , lo que hace aumentar el rendimiento del proceso.

e) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	N ₂	H ₂	NH ₃
n_{inicial}	1	3	—
$n_{\text{transformado}}$	$\frac{1}{2}x$	$\frac{3}{2}x$	—
n_{formado}	—	—	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$1 - \frac{1}{2}x$	$3 - \frac{3}{2}x$	x
n_{total}	$(1 - \frac{1}{2}x) + (3 - \frac{3}{2}x) + x = (4 - x)$		

A partir de la fracción molar de NH₃ en el equilibrio se obtiene el número de moles formados:

$$\frac{x}{(4-x)} = 0,628 \quad \rightarrow \quad x = 1,54 \text{ mol}$$

La expresión de la constante K_c es:

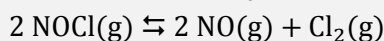
$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{N}_2]^{0,5} [\text{H}_2]^{1,5}}$$

Las concentraciones en el equilibrio proporcionan el valor de la constante K_c :

$$\left. \begin{array}{l} [\text{N}_2] = \frac{(1 - 0,5 \cdot 1,54) \text{ mol}}{0,580 \text{ L}} = 0,400 \text{ M} \\ [\text{H}_2] = \frac{(3 - 1,5 \cdot 1,54) \text{ mol}}{0,580 \text{ L}} = 1,18 \text{ M} \\ [\text{NH}_3] = \frac{1,54 \text{ mol}}{0,580 \text{ L}} = 2,66 \text{ M} \end{array} \right\} \rightarrow K_c = \frac{2,66}{(0,400)^{0,5} \cdot (1,18)^{1,5}} = 3,32$$

Valor que no discrepa con los que se muestran en la tabla 2.

4.109. Se añade 1,0 mol de gas NOCl a un recipiente de 4,0 L a 25 °C. El NOCl se descompone y forma NO y Cl₂ gaseosos. A 25 °C, $K_c = 2,0 \cdot 10^{-10}$ para equilibrio:



- a) ¿Cuáles son las concentraciones de las especies en equilibrio?
b) Calcule K_p a la misma temperatura.

(Canarias 2010)

La concentración inicial de NOCl es:

$$[\text{NOCl}] = \frac{1,0 \text{ mol}}{4,0 \text{ L}} = 0,25 \text{ M}$$

a) La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	NOCl	NO	Cl ₂
c_{inicial}	0,25	—	—
$c_{\text{transformado}}$	$2x$	—	—
c_{formado}	—	$2x$	x
$c_{\text{equilibrio}}$	$0,25 - 2x$	$2x$	x

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2}$$

Sustituyendo se obtiene que la concentración de sustancia transformada es:

$$2,0 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot (2x)^2}{(0,25 - 2x)^2} \quad \rightarrow \quad x = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

La concentración de cada especie en el equilibrio es:

$$[\text{NO}] = 2 \cdot (1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}) = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}_2] = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{NOCl}] = [0,25 - (2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-4})] \text{ M} \approx 0,25 \text{ M}$$

b) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = (2 + 1) - 2 = 1$

Se obtiene, $K_p = K_c (RT)$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (2,0 \cdot 10^{-10}) \cdot [0,082 \cdot (25 + 273,15)] = 4,9 \cdot 10^{-9}$$

4.110. Se introducen 10,0 g de hidrogenocarbonato de sodio sólido en un recipiente de 1,00 L y se calienta a 120 °C transformándose en carbonato de sodio sólido, dióxido de carbono gaseoso y vapor de agua según la reacción:



Calcule la presión total en el equilibrio y el porcentaje de hidrogenocarbonato de sodio descompuesto.

(Córdoba 2011)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{H}_2\text{O}}) (p_{\text{CO}_2})$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	CO ₂	H ₂ O
n_{inicial}	n	—	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$2x$	—	—	—
n_{formado}	—	x	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - 2x$	x	x	x

Según la estequiometría de la reacción, las cantidades y las presiones parciales de CO₂ y H₂O en el equilibrio son iguales y; de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left. \begin{array}{l} p_{\text{total}} = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} \\ p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} \end{array} \right\} \rightarrow p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{total}}}{2}$$

La expresión de K_p queda como:

$$K_p = \left(\frac{p_{\text{total}}}{2}\right) \left(\frac{p_{\text{total}}}{2}\right) = \frac{(p_{\text{total}})^2}{4}$$

El valor de la presión total de la mezcla es:

$$1,28 = \frac{(p_{\text{total}})^2}{4} \rightarrow p_{\text{total}} = 2,26 \text{ atm}$$

La presión parcial del CO_2 es:

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{2,26 \text{ atm}}{2} = 1,13 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión parcial del gas permite calcular el número de moles de CO_2 formados:

$$x = \frac{1,13 \text{ atm} \cdot 1,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (120 + 273,15) \text{ K}} = 3,51 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2$$

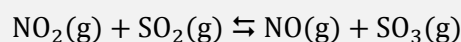
Relacionando CO_2 con NaHCO_3 :

$$3,51 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{2 \text{ mol NaHCO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{84,0 \text{ g NaHCO}_3}{1 \text{ mol NaHCO}_3} = 5,90 \text{ g NaHCO}_3$$

El porcentaje de NaHCO_3 transformado es:

$$\frac{5,90 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (transformado)}}{10,0 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (inicial)}} \cdot 100 = 59,0 \%$$

4.111. Para la reacción:



a 350 K, las concentraciones en el equilibrio son $[\text{NO}_2] = 0,20 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{SO}_2] = 0,60 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NO}] = 4,0 \text{ mol L}^{-1}$ y $[\text{SO}_3] = 1,2 \text{ mol L}^{-1}$.

Calcule las constantes K_c y K_p .

Determine las nuevas las concentraciones si a la mezcla anterior, contenida en un recipiente de 1,0 L, se añade un mol de SO_2 manteniendo la temperatura a 350 K.

(Cantabria 2011)

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}] [\text{SO}_3]}{[\text{NO}_2] [\text{SO}_2]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{4,0 \cdot 1,2}{0,20 \cdot 0,60} = 40$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 2 = 0$

Se obtiene, $K_p = K_c$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = K_c = 40$$

La concentración de SO_2 que se añade a la mezcla en equilibrio es:

$$[\text{SO}_2] = \frac{1,0 \text{ mol}}{1,0 \text{ L}} = 1,0 \text{ M}$$

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si se añade un reactivo, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma la sustancia añadida, es decir, hacia la derecha. La tabla de concentraciones en el equilibrio es:

	NO ₂	SO ₂	NO	SO ₃
c _{inicial}	0,20	0,6 + 1,0	4,0	1,2
c _{transformado}	<i>x</i>	<i>x</i>	—	—
c _{formado}	—	—	<i>x</i>	<i>x</i>
c _{equilibrio}	0,20 - <i>x</i>	1,60 - <i>x</i>	4,0 + <i>x</i>	1,2 + <i>x</i>

La concentración de sustancia que se transforma es:

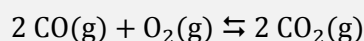
$$40 = \frac{(4,0 + x) \cdot (1,2 + x)}{(0,20 - x) \cdot (1,60 - x)} \quad \rightarrow \quad x = 0,11 \text{ M}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{NO}_2] = (0,20 - 0,11) \text{ M} = 0,090 \text{ M} \quad [\text{SO}_2] = (1,6 - 0,11) \text{ M} = 1,5 \text{ M}$$

$$[\text{NO}] = (4,0 + 0,11) \text{ M} = 4,1 \text{ M} \quad [\text{SO}_3] = (1,2 + 0,11) \text{ M} = 1,3 \text{ M}$$

4.112. En la reacción:



¿Cómo afecta al equilibrio un aumento, a presión y temperatura constantes, de la cantidad de CO₂? ¿Y un aumento a temperatura constante de la presión total?

- En los dos casos se produce un desplazamiento del equilibrio hacia la derecha.
- Un aumento de la cantidad de CO₂ desplaza al equilibrio hacia la derecha, mientras que un aumento de la presión total lo desplaza hacia la izquierda.
- Un aumento de la cantidad de CO₂ desplaza al equilibrio hacia la izquierda, mientras que un aumento de la presión total lo desplaza hacia la derecha.

(Valencia 2011)

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

- Si se aumenta la cantidad de CO₂ a *p* y *T* ctes., de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma la sustancia añadida, en este caso, hacia la izquierda.
- Si se aumenta la presión total a *T* cte, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde haya menos moles de gas, en este caso, hacia la derecha.

La respuesta correcta es la c.

4.113. Se introduce pentacloruro de fósforo, PCl_5 , en un recipiente donde se ha hecho el vacío y, cuando se calienta a 500 K y una atmósfera de presión total, se descompone parcialmente en tricloruro de fósforo y cloro. La mezcla en equilibrio de los tres gases tiene una densidad de $2,83 \text{ g L}^{-1}$. Calcule, en estas condiciones, K_p , K_c y el grado de disociación del pentacloruro de fósforo.

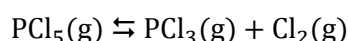
Si a 500 K se introducen en un recipiente de 1,00 L:

- 0,100 mol de PCl_5 , 0,100 mol de PCl_3 y 0,100 mol de Cl_2
- 0,100 mol de PCl_5 y 0,100 mol de PCl_3
- 0,100 mol de PCl_5 y 0,100 mol de Cl_2
- 0,100 mol de PCl_3 y 0,100 mol de Cl_2

Calcule, en cada caso, la composición de la mezcla en equilibrio.

(Valencia 2011)

El equilibrio correspondiente a la disociación del PCl_5 es:



La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$		

Considerando comportamiento ideal, la ecuación de estado se puede escribir como:

$$pV = n(1 + \alpha)RT \quad \rightarrow \quad pV = \frac{m}{M}(1 + \alpha)RT \quad \rightarrow \quad pM = \rho(1 + \alpha)RT$$

El valor del grado de disociación del PCl_5 es:

$$\alpha = \frac{1,00 \text{ atm} \cdot (208,5 \text{ g mol}^{-1})}{(2,83 \text{ g L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 500 \text{ K}} - 1 = 0,797 \quad \rightarrow \quad \alpha = 79,7 \%$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{PCl}_3})(p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{PCl}_5})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión de K_p queda como:

$$K_p = \frac{(p y_{\text{PCl}_3})(p y_{\text{Cl}_2})}{(p y_{\text{PCl}_5})} = p \frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)} \frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 1,00 \cdot \frac{(0,797)^2}{1 - (0,797)^2} = 1,74$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = (2 + 1) - 2 = 1$

Se obtiene, $K_c = K_p (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = 1,74 \cdot (0,082 \cdot 500)^{-1} = 4,25 \cdot 10^{-2}$$

a) Si inicialmente el recipiente contienen 0,100 mol de cada componente, para saber si el sistema se encuentra en equilibrio se calcula el valor del cociente de reacción, Q_c , y se compara con el valor de K_c . Teniendo en cuenta que el volumen del recipiente es de 1,00 L:

$$Q_c = \frac{[\text{PCl}_3]_0 [\text{Cl}_2]_0}{[\text{PCl}_5]_0} = \frac{0,100 \cdot 0,100}{0,100} = 0,100$$

Como se observa, $Q_c \neq K_c$, por lo tanto, el sistema no se encuentra en equilibrio. Para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de Q_c debe hacerse menor hasta igualarse a K_c , para ello, debe disminuir el numerador y debe aumentar el denominador, por lo tanto, **el equilibrio se desplaza hacia la formación de PCl_5** . La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	0,100	0,100	0,100
$n_{\text{transformado}}$	—	x	x
n_{formado}	x	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,100 + x$	$0,100 - x$	$0,100 - x$

Teniendo en cuenta que $V = 1,00$ L, el número de moles transformados es:

$$4,25 \cdot 10^{-2} = \frac{(0,100 - x) \cdot (0,100 - x)}{(0,100 + x)} \quad \rightarrow \quad x = 2,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

La composición de la mezcla en equilibrio es:

$$n_{\text{PCl}_3} = n_{\text{Cl}_2} = (0,100 - 2,66 \cdot 10^{-2}) \text{ mol} = 7,34 \cdot 10^{-2} \text{ mol PCl}_3 \text{ y Cl}_2$$

$$n_{\text{PCl}_5} = (0,100 + 2,66 \cdot 10^{-2}) \text{ mol} = 0,127 \text{ mol PCl}_5$$

b) Si inicialmente el recipiente contiene 0,100 mol de PCl_5 y 0,100 mol de PCl_3 , el equilibrio se desplaza hacia la formación de Cl_2 ya que esta es la única sustancia que falta para que se alcance el equilibrio. La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	0,100	0,100	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,100 - x$	$0,100 + x$	x

Teniendo en cuenta que $V = 1,00$ L, el número de moles transformados es:

$$4,25 \cdot 10^{-2} = \frac{x \cdot (0,100 + x)}{(0,100 - x)} \quad \rightarrow \quad x = 2,53 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

La composición de la mezcla en equilibrio es:

$$n_{\text{Cl}_2} = 2,53 \cdot 10^{-2} \text{ mol Cl}_2 \quad n_{\text{PCl}_3} = (0,100 + 2,55 \cdot 10^{-2}) \text{ mol} = 0,125 \text{ mol PCl}_3$$

$$n_{\text{PCl}_5} = (0,100 - 2,55 \cdot 10^{-2}) \text{ mol} = 7,47 \cdot 10^{-2} \text{ mol PCl}_5$$

c) Si inicialmente el recipiente contiene 0,100 mol de PCl_5 y 0,100 mol de Cl_2 , el equilibrio se desplaza hacia la formación de PCl_3 ya que esta es la única sustancia que falta para que se alcance el equilibrio. Este apartado es idéntico al anterior y con el mismo resultado para el número de moles formados, x .

d) Si inicialmente el recipiente contiene 0,100 mol de PCl_3 y 0,100 mol de Cl_2 , el equilibrio se desplaza hacia la formación de PCl_5 . La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	—	0,100	0,100
$n_{\text{transformado}}$	—	x	x
n_{formado}	x	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	x	$0,100 - x$	$0,100 - x$

Teniendo en cuenta que $V = 1,00$ L, el número de moles transformados es:

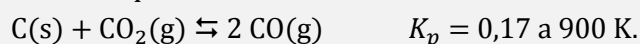
$$4,25 \cdot 10^{-2} = \frac{(0,100 - x) \cdot (0,100 - x)}{x} \quad \rightarrow \quad x = 5,27 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

La composición de la mezcla en equilibrio es:

$$n_{\text{PCl}_3} = n_{\text{Cl}_2} = (0,100 - 5,27 \cdot 10^{-2}) \text{ mol} = 4,73 \cdot 10^{-2} \text{ mol PCl}_3 \text{ y Cl}_2$$

$$n_{\text{PCl}_5} = 5,27 \cdot 10^{-2} \text{ mol PCl}_5$$

4.114. Para el equilibrio:



En un recipiente hermético de 100 L se introduce CO_2 a 0,80 atm y 900 K. Si existe carbono en exceso, calcule:

- Moles de CO en el equilibrio.
- La presión en el recipiente.

(Murcia 2011)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}}$$

a) La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

	CO_2	CO
n_{inicial}	0,80	—
$n_{\text{transformado}}$	p	—
n_{formado}	—	$2p$
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,80 - p$	$2p$

El valor de presión correspondiente a la sustancia transformada es:

$$0,17 = \frac{(2p)^2}{0,80 - p} \quad \rightarrow \quad p = 0,16 \text{ atm}$$

El valor de la presión parcial del CO es:

$$p_{\text{CO}} = 2 \cdot (0,16 \text{ atm}) = 0,32 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión parcial del gas se obtiene el número de moles de CO:

$$n_{\text{CO}} = \frac{0,32 \text{ atm} \cdot 1,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 900 \text{ K}} = 0,43 \text{ mol CO}$$

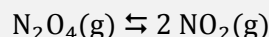
b) La presión parcial del CO_2 es:

$$p_{\text{CO}_2} = (0,80 - 0,16) \text{ atm} = 0,64 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_{\text{total}} = p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = (0,64 + 0,32) \text{ atm} = 0,96 \text{ atm}$$

4.115. La constante de equilibrio de la reacción:



es 0,671 a 45 °C. Calcule la presión total en el equilibrio en un recipiente que se ha llenado con N_2O_4 a 10,0 atm y a dicha temperatura.

(Canarias 2011)

La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

	N_2O_4	NO_2
p_{inicial}	10,0	—
$p_{\text{transformado}}$	p	—
p_{formado}	—	$2p$
$p_{\text{equilibrio}}$	$10,0 - p$	$2p$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

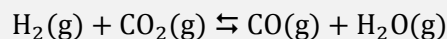
La presión correspondiente a la cantidad de sustancia transformada es:

$$0,671 = \frac{(2p)^2}{10,0 - p} \quad \rightarrow \quad p = 1,21 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p = p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4} = (2 \cdot 1,21 \text{ atm}) + (10,0 - 1,21) \text{ atm} = 11,2 \text{ atm}$$

4.116. La constante de equilibrio K_p para la reacción:



es 4,40 a 2 000 K. Calcule ΔG° e indique si la reacción es espontánea.

(Dato. $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

(Córdoba 2012)

La expresión que relaciona ΔG° con K_p es:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

El valor de la energía de Gibbs a 2 000 K es:

$$\Delta G^\circ = -(8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (2\,000 \text{ K}) \cdot \ln(4,40) = -24,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G^\circ < 0$, se trata de un proceso espontáneo.

4.117. Se calientan 29,9 g de SbCl_5 a $182\text{ }^\circ\text{C}$ en un recipiente de 3,00 L de capacidad, midiéndose una presión total de 1,54 atm cuando se alcanza el equilibrio:



Calcule el valor de K_c y la concentración de las distintas especies en el equilibrio.

(Córdoba 2012)

El número de moles de SbCl_5 que se introducen inicialmente en el recipiente es:

$$29,9 \text{ g SbCl}_5 \cdot \frac{1 \text{ mol SbCl}_5}{299,5 \text{ g SbCl}_5} = 0,100 \text{ mol SbCl}_5$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

	SbCl_5	SbCl_3	Cl_2
n_{inicial}	0,100	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,100 - x$	x	x
n_{total}	$(0,100 - x) + x + x = (0,100 + x)$		

Considerando comportamiento ideal, el número de moles formados es:

$$(0,100 + x) = \frac{1,54 \text{ atm} \cdot 3,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (182 + 273,15) \text{ K}} \rightarrow x = 2,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{SbCl}_3] = [\text{Cl}_2] = \frac{2,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{3,00 \text{ L}} = 7,94 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{SbCl}_5] = \frac{(0,100 - 2,38 \cdot 10^{-3}) \text{ mol}}{3,00 \text{ L}} = 2,54 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

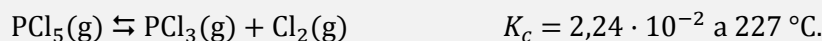
La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{SbCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{SbCl}_5]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{(7,94 \cdot 10^{-3})^2}{2,54 \cdot 10^{-2}} = 2,48 \cdot 10^{-2}$$

4.118. Para la reacción:



Si en un recipiente de 10,0 L se introducen 4,00 mol de pentacloruro de fósforo y su temperatura se eleva a $227\text{ }^\circ\text{C}$. Calcule:

- La concentración de las especies que intervienen en la reacción una vez establecido el equilibrio.
- Los moles de pentacloruro de fósforo que quedan sin reaccionar.
- La presión parcial de cada gas.
- Los moles de pentacloruro de fósforo que quedan sin reaccionar si se añade al recipiente 10,0 mol de Cl_2 .

(Castilla y León 2012)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	PCl ₅	PCl ₃	Cl ₂
n_{inicial}	4,00	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$4,00 - x$	x	x

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]}$$

El número de moles transformados es:

$$2,24 \cdot 10^{-2} = \frac{\left(\frac{x}{10,0}\right) \cdot \left(\frac{x}{10,0}\right)}{\left(\frac{4,00 - x}{10,0}\right)} \rightarrow x = 0,841 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = \frac{0,841 \text{ mol}}{10,0 \text{ L}} = 0,0841 \text{ M} \quad [\text{PCl}_5] = \frac{(4,00 - 0,841) \text{ mol}}{10,0 \text{ L}} = 0,316 \text{ M}$$

b) La cantidad de PCl₅ que queda sin reaccionar en el equilibrio es:

$$4,00 \text{ mol PCl}_5 \text{ (inicial)} - 0,841 \text{ mol PCl}_5 \text{ (disociado)} = 3,16 \text{ mol PCl}_5 \text{ (equilibrio)}$$

c) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = (0,0841 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (227 + 273,15) \text{ K} = 3,44 \text{ atm}$$

$$p_{\text{PCl}_5} = (0,316 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (227 + 273,15) \text{ K} = 13,0 \text{ atm}$$

d) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si añade Cl₂ a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el Cl₂ añadido, en este caso, hacia la formación de PCl₅. La tabla de moles correspondiente al nuevo equilibrio es:

	PCl ₅	PCl ₃	Cl ₂
n_{inicial}	3,16	0,841	(10,0 + 0,841)
$n_{\text{transformado}}$	—	x	x
n_{formado}	x	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	$3,16 + x$	$0,841 - x$	$10,8 - x$

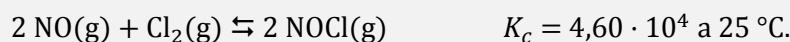
El número de moles transformados es:

$$2,24 \cdot 10^{-2} = \frac{\left(\frac{0,841 - x}{10,0}\right) \left(\frac{10,8 - x}{10,0}\right)}{\left(\frac{3,16 + x}{10,0}\right)} \rightarrow x = 0,754 \text{ mol}$$

La cantidad de PCl₅ que queda sin reaccionar en el equilibrio es:

$$3,16 \text{ mol PCl}_5 \text{ (inicial)} + 0,754 \text{ mol PCl}_5 \text{ (formado)} = 3,91 \text{ mol PCl}_5 \text{ (equilibrio)}$$

4.119. El cloruro de nitrosilo se sintetiza según la reacción:



En un matraz de 15,0 L se sabe que hay 4,125 mol de NOCl y 0,125 mol de cloro cuando el sistema alcanza el equilibrio a dicha temperatura. Calcule:

- Moles de NO y su presión parcial en el equilibrio.
- Composición volumétrica de la mezcla gaseosa en equilibrio.
- Presión total del sistema.
- Si una vez alcanzado el equilibrio el volumen se reduce a la mitad, razone qué ocurrirá.

(Murcia 2012)

a) La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{NOCl}]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]}$$

El número de moles de NO en el equilibrio es:

$$4,60 \cdot 10^4 = \frac{\left(\frac{4,125}{15,0}\right)^2}{\left(\frac{x}{15,0}\right)^2 \cdot \left(\frac{0,125}{15,0}\right)} \quad \rightarrow \quad x = 0,210 \text{ mol NO}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión parcial del NO es:

$$p_{\text{NO}} = \frac{(0,210 \text{ mol NO}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}}{15,0 \text{ L}} = 0,342 \text{ atm}$$

b) De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), la composición volumétrica de una mezcla gaseosa coincide con su composición molar. El número de moles de mezcla gaseosa es:

$$n_{\text{total}} = (0,210 \text{ mol NO}) + (0,125 \text{ mol Cl}_2) + (4,125 \text{ mol NOCl}) = 4,46 \text{ mol}$$

Las fracciones molares de los componentes de la mezcla y la composición volumétrica de la misma, son:

$$y_{\text{NO}} = \frac{0,210 \text{ mol NO}}{4,46 \text{ mol mezcla}} = 0,0471 \rightarrow 4,71 \% \text{ NO}$$

$$y_{\text{Cl}_2} = \frac{0,125 \text{ mol NO}}{4,46 \text{ mol mezcla}} = 0,0280 \rightarrow 2,80 \% \text{ Cl}_2$$

$$y_{\text{NOCl}} = \frac{4,125 \text{ mol NOCl}}{4,46 \text{ mol mezcla}} = 0,925 \rightarrow 92,5 \% \text{ NOCl}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión total de la mezcla gaseosa es:

$$p_{\text{total}} = \frac{(4,46 \text{ mol}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}}{15,0 \text{ L}} = 7,27 \text{ atm}$$

d) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si reduce el volumen a la mitad a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662), la presión se duplica, y de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que

esta disminuya, es decir, hacia donde haya menos moles de gas presentes, en este caso, **hacia la formación de NOCl**.

4.120. En un recipiente de 1,00 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 0,0500 g de $\text{NH}_3(\text{g})$ y 0,110 g de $\text{HCl}(\text{g})$. Al calentar hasta $275\text{ }^\circ\text{C}$ la presión va variando hasta que se estabiliza a 0,204 atm.

En un segundo experimento se introducen 0,100 g de $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ en el mismo recipiente, donde también se había hecho el vacío previamente. Al calentar hasta a $275\text{ }^\circ\text{C}$ el sólido se descompone en $\text{NH}_3(\text{g})$ y $\text{HCl}(\text{g})$, la presión en el interior del recipiente va aumentando y alcanza un valor máximo de 0,168 atm.

En un tercer experimento se introducen en el mismo recipiente, donde también se ha hecho el vacío previamente, 0,110 g de $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$. Al calentar a $275\text{ }^\circ\text{C}$ el sólido se va descomponiendo en $\text{NH}_3(\text{g})$ y $\text{HCl}(\text{g})$ y la presión en el interior del recipiente va aumentando hasta un valor máximo de 0,185 atm.

a) Calcule K_p y K_c para el equilibrio:



b) Explique los resultados de los experimentos segundo y tercero.

(Valencia 2012)

a) El número de moles iniciales de cada especie es:

$$0,0500\text{ g NH}_3 \cdot \frac{1\text{ mol NH}_3}{17,0\text{ g NH}_3} = 2,94 \cdot 10^{-3}\text{ mol NH}_3$$

$$0,110\text{ g HCl} \cdot \frac{1\text{ mol HCl}}{36,5\text{ g HCl}} = 3,01 \cdot 10^{-3}\text{ mol HCl}$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	NH_4Cl	NH_3	HCl
n_{inicial}	—	$2,94 \cdot 10^{-3}$	$3,01 \cdot 10^{-3}$
$n_{\text{transformado}}$	—	x	x
n_{formado}	x	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	x	$(2,94 \cdot 10^{-3} - x)$	$(3,01 \cdot 10^{-3} - x)$
n_{total}	$(2,94 \cdot 10^{-3} - x) + (3,01 \cdot 10^{-3} - x) = (5,95 \cdot 10^{-3} - 2x)$		

Considerando comportamiento ideal, la presión en el equilibrio permite calcular las presiones de las especies gaseosas presentes en el mismo:

$$(5,95 \cdot 10^{-3} - 2x)\text{ mol} = \frac{0,204\text{ atm} \cdot 1,00\text{ L}}{(0,082\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \cdot (275 + 273,15)\text{ K}} \rightarrow x = 7,05 \cdot 10^{-4}\text{ mol}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{(2,94 \cdot 10^{-3} - 7,05 \cdot 10^{-4})\text{ mol} \cdot (0,082\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \cdot (275 + 273,15)\text{ K}}{1,00\text{ L}} = 0,100\text{ atm}$$

$$p_{\text{HCl}} = \frac{(3,01 \cdot 10^{-3} - 7,05 \cdot 10^{-4})\text{ mol} \cdot (0,082\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \cdot (275 + 273,15)\text{ K}}{1,00\text{ L}} = 0,104\text{ atm}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{NH}_3}) (p_{\text{HCl}})$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 0,100 \cdot 0,104 = 1,04 \cdot 10^{-2}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 0 = 2$

Se obtiene, $K_c = K_p (RT)^{-2}$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = (1,04 \cdot 10^{-2}) \cdot [0,082 \cdot (275 + 273,15)]^{-2} = 5,13 \cdot 10^{-6}$$

b) La presión del equilibrio determina la mínima cantidad de sólido que debe existir en el recipiente para que se alcance el equilibrio en ese recipiente y a esa temperatura, y se calcula a partir de las presiones parciales en el equilibrio.

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, el número de moles de HCl y NH_3 es el mismo, por lo tanto, sus presiones parciales también lo serán:

$$p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HCl}} = p$$

A partir de K_p se puede obtener el valor de la presión parcial a esa temperatura y en ese recipiente es:

$$p = \sqrt{1,04 \cdot 10^{-2}} = 0,102 \text{ atm}$$

El número de moles de gas correspondiente a esa presión es:

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{0,102 \text{ atm} \cdot 1,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (275 + 273,15) \text{ K}} = 2,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol NH}_3$$

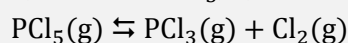
Relacionando NH_3 y NH_4Cl :

$$2,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol NH}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol NH}_3} \cdot \frac{53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}} = 0,121 \text{ g NH}_4\text{Cl}$$

▪ En el **segundo experimento** la presión de equilibrio (0,168 atm) y la masa inicial de sólido (0,100 g) en el recipiente son menores que las necesarias (0,204 atm y 0,121 g) para que se alcance el equilibrio en esas condiciones, por lo tanto, todo el sólido se descompone y **no se alcanza el equilibrio**.

▪ En el **tercer experimento**, ocurre lo mismo que en el anterior, la presión de equilibrio (0,185 atm) y la masa inicial de sólido (0,110 g) en el recipiente son menores que las necesarias (0,204 atm y 0,120 g) para que se alcance el equilibrio en esas condiciones, por lo tanto, todo el sólido se descompone y **tampoco se alcanza el equilibrio**.

4.121. En un recipiente de 5,00 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introduce 1,00 mol de neón, 1,00 mol de PCl_5 , 1,00 mol de PCl_3 y 1,00 mol de Cl_2 . Cuando se alcanza el equilibrio:



a 500 K, la presión en el interior del recipiente es de 28,0 atm. Calcule:

- El número de moles de cada especie en el equilibrio.
- La fracción molar de cada especie en el equilibrio.
- La constante K_c para el equilibrio indicado.
- El número de moles de cada especie en el equilibrio si, en el mismo recipiente en el que previamente se ha hecho el vacío, y a la misma temperatura, se introducen inicialmente 0,500 mol de neón, 1,00 mol de PCl_5 , 1,00 mol de PCl_3 y 1,00 mol de Cl_2 .
- El número de moles de cada especie en el equilibrio si en un recipiente de 1,00 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, y a la misma temperatura, se introducen 0,100 mol de PCl_3 y 0,100 mol de Cl_2 .

(Valencia 2013)

a) Considerando comportamiento ideal, la presión inicial en el sistema incluido el Ne, un gas inerte que a volumen y temperatura constante no afecta al equilibrio, es:

$$p_0 = \frac{(1,00 + 1,00 + 1,00 + 1,00) \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 500 \text{ K}}{5,00 \text{ L}} = 32,8 \text{ atm}$$

Como esta presión es superior a la del sistema en el equilibrio (28,0 atm), este se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde menos moles de gas haya, en este caso, hacia la formación de PCl_5 . La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	1,00	1,00	1,00
$n_{\text{transformado}}$	—	x	x
n_{formado}	x	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	$1,00 + x$	$1,00 - x$	$1,00 - x$
n_{total}	$(1,00 + x) + (1,00 - x) + (1,00 - x) = (3,00 - x)$		

Considerando comportamiento ideal, la presión correspondiente al gas inerte es:

$$p_{\text{Ne}} = \frac{1,00 \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 500 \text{ K}}{5,00 \text{ L}} = 8,20 \text{ atm}$$

Descontando la presión del gas inerte en el equilibrio, el número de moles transformados es:

$$(3,00 - x) \text{ mol} = \frac{(28,0 - 8,20) \text{ atm} \cdot 5,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 500 \text{ K}} \rightarrow x = 0,585 \text{ mol}$$

El número de moles de cada especie reaccionante presente en el equilibrio es:

$$n_{\text{PCl}_3} = n_{\text{Cl}_2} = (1 - 0,585) \text{ mol} = 0,415 \text{ mol PCl}_3 \text{ y Cl}_2$$

$$n_{\text{PCl}_5} = (1 + 0,585) \text{ mol} = 1,59 \text{ mol PCl}_5$$

b) Considerando que la mezcla en equilibrio contiene también Ne, el número total de moles de gas es:

$$n_{\text{PCl}_5} = (4,00 - 0,585) \text{ mol} = 3,42 \text{ mol}$$

Las fracciones molares en el equilibrio son:

$$y_{\text{PCl}_3} = y_{\text{Cl}_2} = \frac{0,415 \text{ mol}}{3,42 \text{ mol}} = 0,121 \quad y_{\text{PCl}_5} = \frac{1,59 \text{ mol}}{3,42 \text{ mol}} = 0,465 \quad y_{\text{Ne}} = \frac{1,00 \text{ mol}}{3,42 \text{ mol}} = 0,292$$

c) Las concentraciones molares de cada especie reaccionante en el equilibrio son:

$$[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = \frac{0,415 \text{ mol}}{5,00 \text{ L}} = 0,0830 \text{ M} \quad [\text{PCl}_5] = \frac{1,59 \text{ mol}}{5,00 \text{ L}} = 0,318 \text{ M}$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{0,0830 \cdot 0,0830}{0,318} = 2,17 \cdot 10^{-2}$$

d) Dado que un gas inerte a volumen y temperatura constante no afecta al equilibrio y los moles de las especies reaccionantes presentes en el sistema son los mismos que en el apartado a), se trata del mismo caso que se planteado antes solo que la presión en el equilibrio será menor al existir la mitad de moles de gas inerte.

e) Si el recipiente contiene solo las sustancias de la derecha de la ecuación química, el sistema se desplaza en el sentido en el que se forme la sustancia que falta, PCl_5 . La tabla de moles correspondiente al nuevo equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	—	0,100	0,100
$n_{\text{transformado}}$	—	x	x
n_{formado}	x	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	x	$0,100 - x$	$0,100 - x$

Teniendo en cuenta que $V = 1,00$ L, el número de moles transformados es:

$$2,17 \cdot 10^{-2} = \frac{(0,100 - x) \cdot (0,100 - x)}{x} \quad \rightarrow \quad x = 0,0630 \text{ mol}$$

El número de moles de cada especie en el equilibrio es:

$$n_{\text{PCl}_3} = n_{\text{Cl}_2} = (0,100 - 0,0630) \text{ mol} = 0,0370 \text{ mol PCl}_3 \text{ y Cl}_2$$

$$n_{\text{PCl}_5} = 0,0630 \text{ mol PCl}_5$$

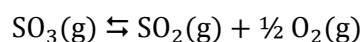
4.122. En un recipiente a presión y temperatura constantes, 1,00 mol de SO_3 se encuentra dissociado en un 90,0 %. Calcule:

a) La masa de SO_2 que debería añadirse a 1,00 mol de SO_3 y con las mismas condiciones para que el grado de disociación fuera, $\alpha = 0,800$.

b) La relación de volúmenes V_2/V_1 del recipiente.

(Castilla y León 2013)

a) El equilibrio correspondiente a la disociación del SO_3 es:



La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	SO_3	SO_2	O_2
n_{inicial}	1,00	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	$\frac{1}{2} x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$1,00 - x$	x	$\frac{1}{2} x$
n_{total}	$(1,00 - x) + x + \frac{1}{2} x = (1,00 + \frac{1}{2} x)$		

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2] [\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{SO}_3]}$$

Si el grado de disociación es del 90,0 % cuando el volumen del reactor es V_1 , el número de moles transformados es, $x = 0,900$ mol, y la expresión que permite calcular la constante K_c es:

$$K_c = \frac{\left(\frac{0,90}{V_1}\right) \cdot \left(\frac{0,5 \cdot 0,900}{V_1}\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{1,00 - 0,90}{V_1}\right)} = \frac{6,00}{(V_1)^{\frac{1}{2}}}$$

Considerando comportamiento ideal, la expresión que permite calcular la presión, que se mantiene constante, es:

$$p = \frac{(1,00 + 0,5 \cdot 0,900) \cdot RT}{V_1} = \frac{1,45 \cdot RT}{V_1}$$

Si se añade n mol de SO_2 la tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	SO_3	SO_2	O_2
n_{inicial}	1,00	n	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	$\frac{1}{2} x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$1,00 - x$	$n + x$	$\frac{1}{2} x$
n_{total}	$(1,00 - x) + (n + x) + \frac{1}{2} x = (1,00 + n + \frac{1}{2}x)$		

Si ahora el grado de disociación es $\alpha = 0,800$ y el volumen del reactor es V_2 , el número de moles transformados es, $x = 0,800$ mol, y la expresión que permite calcular la constante K_c , ahora es:

$$K_c = \frac{\left(\frac{n + 0,800}{V_2}\right) \cdot \left(\frac{0,5 \cdot 0,800}{V_2}\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{1,00 - 0,800}{V_2}\right)} = \frac{3,16 \cdot (n + 0,800)}{(V_2)^{\frac{1}{2}}}$$

Considerando comportamiento ideal, la nueva expresión que permite calcular la presión, que se mantiene constante, ahora es:

$$p = \frac{(1,00 + n + 0,5 \cdot 0,800) \cdot RT}{V_2} = \frac{(1,40 + n) \cdot RT}{V_2}$$

Igualando las expresiones obtenidas para las presiones y las constantes de equilibrio:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1,45 \cdot RT}{V_1} = \frac{(1,40 + n) \cdot RT}{V_2} \rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{(1,40 + n)}{1,45} \\ \frac{6,0}{(V_1)^{\frac{1}{2}}} = \frac{3,16 \cdot (n + 0,800)}{(V_2)^{\frac{1}{2}}} \rightarrow \frac{V_2}{V_1} = 0,277 \cdot (0,800 + n)^2 \end{array} \right\} \rightarrow 0,402 n^2 - 0,357 n - 1,14 = 0$$

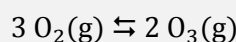
Se obtiene que, $n = 2,19$ mol SO_2 , y la masa de esta sustancia a añadir al recipiente es:

$$2,19 \text{ mol SO}_2 \cdot \frac{64,1 \text{ g SO}_2}{1 \text{ mol SO}_2} = 140 \text{ g SO}_2$$

b) La relación entre los volúmenes del recipiente es:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{(1,40 + 2,1)}{1,45} = 2,4$$

4.123. El oxígeno y el ozono forman una mezcla en equilibrio según la siguiente reacción:



En el equilibrio, la presión parcial del O_3 es 0,440 atm y la presión total es 1,60 atm. Calcule el valor de la constante de equilibrio K_p .

(Canarias 2013)

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{O}_3})^2}{(p_{\text{O}_2})^3}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_{\text{total}} = p_{\text{O}_3} + p_{\text{O}_2}$$

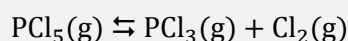
La presión parcial del O_2 es:

$$p_{\text{O}_2} = (1,60 - 0,440) \text{ atm} = 1,16 \text{ atm}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(0,440)^2}{(1,16)^3} = 0,124$$

4.124. En un recipiente de 10,0 L se introducen 208,5 g de pentacloruro de fósforo y se calienta a 360 °C, provocando la descomposición del mismo según la siguiente reacción endotérmica:



cuya constante de equilibrio, K_c , a 360 °C, es 0,010 mol L⁻¹. Calcule:

- La composición, el grado de disociación, p_{total} y las presiones parciales en el equilibrio a 360 °C.
- Las concentraciones en el equilibrio y el grado de disociación correspondientes al nuevo equilibrio a 360 °C si sobre el equilibrio anterior:
 - Se agrega un mol de PCl_5 a V cte.
 - Se reduce el volumen del recipiente a 5,00 L.
- Se dispone de un reactor de laboratorio continuo y tubular al que se alimenta con un caudal de 1,00 mol min⁻¹ de $\text{PCl}_5(\text{g})$ y se hace operar a 10,0 atm y 360 °C constantes. Supuesto el equilibrio a la salida del reactor, determine el caudal de gas de salida en mol min⁻¹ y su composición expresada en porcentaje en volumen.

(Extremadura 2013)

a) La concentración molar de PCl_5 que se introduce inicialmente en el reactor es:

$$\frac{208,5 \text{ g PCl}_5}{10,0 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol PCl}_5}{208,5 \text{ g PCl}_5} = 0,100 \text{ M}$$

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
c_{inicial}	0,100	—	—
$c_{\text{transformado}}$	x	—	—
c_{formado}	—	x	x
$c_{\text{equilibrio}}$	$0,100 - x$	x	x

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]}$$

La concentración de sustancia transformada es:

$$0,010 = \frac{x^2}{0,100 - x} \quad \rightarrow \quad x = 0,027 \text{ M}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,027 \text{ M} \quad [\text{PCl}_5] = (0,100 - 0,027) \text{ M} = 0,073 \text{ M}$$

El valor del grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{0,027 \text{ M (disociado)}}{0,100 \text{ M (inicial)}} = 0,27 \quad \rightarrow \quad \alpha = 27 \%$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = (0,027 \text{ M}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (360 + 273,15) \text{ K} = 1,4 \text{ atm}$$

$$p_{\text{PCl}_5} = (0,073 \text{ M}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (360 + 273,15) \text{ K} = 3,8 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_{\text{total}} = p_{\text{Cl}_2} + p_{\text{PCl}_3} + p_{\text{PCl}_5} = (1,4 + 1,4 + 3,8) \text{ atm} = 6,6 \text{ atm}$$

Según la ley de Avogadro (1811), para una mezcla gaseosa la composición molar coincide con la composición volumétrica:

$$\% \text{ PCl}_3 (v/v) = \% \text{ Cl}_2 (v/v) = \frac{0,027 \text{ M}}{(0,027 + 0,027 + 0,073) \text{ M}} \cdot 100 = 21,3$$

$$\% \text{ PCl}_5 (v/v) = \frac{0,073 \text{ M}}{(0,027 + 0,027 + 0,073) \text{ M}} \cdot 100 = 57,5$$

b1) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si se añade PCl_5 al sistema en equilibrio, a V y T ctes, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma la sustancia añadida, es decir, hacia la formación de PCl_3 y Cl_2 . La nueva concentración molar de PCl_5 en el reactor es:

$$\frac{(1,00 + 1,00) \text{ mol PCl}_5}{10,0 \text{ L}} = 0,200 \text{ M}$$

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
c_{inicial}	0,200	—	—
$c_{\text{transformado}}$	x	—	—
c_{formado}	—	x	x
$c_{\text{equilibrio}}$	$0,200 - x$	x	x

La concentración de sustancia transformada es:

$$0,010 = \frac{x^2}{0,200 - x} \quad \rightarrow \quad x = 0,040 \text{ M}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,040 \text{ M} \quad [\text{PCl}_5] = (0,200 - 0,040) \text{ M} = 0,16 \text{ M}$$

El valor del grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{0,040 \text{ M (disociado)}}{0,200 \text{ M (inicial)}} = 0,20 \rightarrow \alpha = 20 \%$$

b2) Si se reduce el volumen a la mitad a T cte, la concentración de PCl_5 se duplica:

$$\frac{1,00 \text{ mol PCl}_5}{5,00 \text{ L}} = 0,200 \text{ M}$$

El valor de la concentración inicial de PCl_5 es el mismo que en el apartado anterior, por lo tanto, los cálculos de este apartado coinciden con los del anterior.

c) Si en el reactor se introduce un caudal de $1,00 \text{ mol min}^{-1}$ de PCl_5 y se trabaja a presión de $10,0 \text{ atm}$ y temperatura de 360°C , la tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	1,00	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$1 - x$	x	x
n_{total}	$(1 - x) + x + x = (1 + x)$		

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{PCl}_3})(p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{PCl}_5})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales la expresión de K_p queda como:

$$K_p = \frac{(p y_{\text{PCl}_3})(p y_{\text{Cl}_2})}{(p y_{\text{PCl}_5})} = p \frac{\left(\frac{x}{1+x}\right) \left(\frac{x}{1+x}\right)}{\left(\frac{1-x}{1+x}\right)} = p \frac{x^2}{1-x^2}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta\nu = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_p = K_c (RT)$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 0,010 \cdot [0,082 \cdot (360 + 273,15)] = 0,52$$

El caudal de moles transformados es:

$$0,52 = 10,0 \cdot \frac{x^2}{1-x^2} \rightarrow x = 0,22 \text{ mol min}^{-1}$$

Los caudales de equilibrio son:

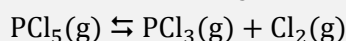
$$Q_{\text{PCl}_3} = Q_{\text{Cl}_2} = 0,22 \text{ mol min}^{-1} \quad Q_{\text{PCl}_5} = (1,00 - 0,22) \text{ mol min}^{-1} = 0,78 \text{ mol min}^{-1}$$

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), para una mezcla gaseosa la composición molar coincide con la composición volumétrica:

$$\% \text{PCl}_3 (v/v) = \% \text{Cl}_2 (v/v) = \frac{0,22 \text{ mol min}^{-1}}{(0,22 + 0,22 + 0,78) \text{ mol min}^{-1}} \cdot 100 = 18$$

$$\% \text{PCl}_5 (v/v) = \frac{0,78 \text{ mol min}^{-1}}{(0,22 + 0,22 + 0,78) \text{ mol min}^{-1}} \cdot 100 = 64$$

4.125. Si se calienta PCl_5 en un recipiente cerrado a $250\text{ }^\circ\text{C}$ y $1,0\text{ atm}$, se disocia el 80% en PCl_3 y Cl_2 :



Calcule:

a) La constante K_p .

b) El porcentaje de PCl_5 que se habrá disociado a $2,0\text{ atm}$ de presión total y $250\text{ }^\circ\text{C}$.

(Cantabria 2013)

La tabla de moles en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$		

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{PCl}_3}) (p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{PCl}_5})}$$

Aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión de K_p queda como:

$$K_p = \frac{(p \cdot y_{\text{PCl}_3}) (p \cdot y_{\text{Cl}_2})}{(p \cdot y_{\text{PCl}_5})} = p \frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)} \frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = 1,0 \cdot \frac{(0,80)^2}{1 - (0,80)^2} = 1,8$$

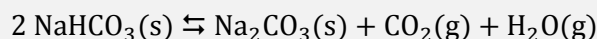
b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si se aumenta la presión a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que disminuya la presión, es decir, hacia donde menos moles de gas haya, en este caso, hacia los reactivos. Por lo tanto, el grado de disociación del PCl_5 disminuye:

$$1,8 = 2,0 \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \quad \rightarrow \quad \alpha = 0,69 \quad \rightarrow \quad 69\%$$

4.126. Se introduce una cantidad de NaHCO_3 sólido en un recipiente de 2,00 L a 120°C y se establece el siguiente equilibrio:



El valor de K_p a esa temperatura es 1,28. Calcule:

- a) La presión de CO_2 y los gramos de carbonato de sodio presentes en el equilibrio.
 b) Los gramos de hidrogenocarbonato de sodio que se formarán al añadir al equilibrio anterior 0,0100 mol de gas CO_2 .

(Córdoba 2013)

a) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{H}_2\text{O}}) (p_{\text{CO}_2})$$

Según la estequiometría de la reacción, las cantidades y las presiones parciales de CO_2 y H_2O en el equilibrio son iguales:

$$p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}}$$

Sustituyendo en la expresión de K_p se obtiene:

$$1,28 = (p_{\text{CO}_2})^2 \quad \rightarrow \quad p_{\text{CO}_2} = 1,13 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión parcial del gas permite calcular el número de moles de CO_2 formados:

$$x = \frac{1,13 \text{ atm} \cdot 2,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (120 + 273,15) \text{ K}} = 7,01 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2$$

Relacionando CO_2 con Na_2CO_3 :

$$7,01 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{106,0 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} = 7,43 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$$

b) Si al equilibrio anterior se le añaden 0,0100 mol de CO_2 , considerando comportamiento ideal la presión parcial que ejerce este gas es:

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{(7,01 \cdot 10^{-2} + 0,0100) \text{ mol CO}_2 \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (120 + 273,15) \text{ K}}{2,00 \text{ L}} = 1,29 \text{ atm}$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

De acuerdo con el mismo al añadir CO_2 el equilibrio se desplaza hacia la izquierda para que la sustancia añadida se consuma, por lo que la tabla de presiones correspondiente al nuevo equilibrio es:

	NaHCO_3	Na_2CO_3	CO_2	H_2O
n_{inicial}	n'	n	1,29	1,13
$n_{\text{transformado}}$	—	x	—	—
n_{formado}	$2x$	—	p	p
$n_{\text{equilibrio}}$	$n' + 2x$	$n - x$	$1,29 - p$	$1,13 - p$

Sustituyendo en la expresión de K_p se obtiene:

$$1,28 = (1,29 - p) \cdot (1,13 - p) \quad \rightarrow \quad p = 7,58 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión permite calcular el número de moles transformados:

$$x = \frac{(7,58 \cdot 10^{-2} \text{ atm}) \cdot 2,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (120 + 273,15) \text{ K}} = 4,70 \cdot 10^{-3} \text{ mol CO}_2$$

Relacionando CO₂ con NaHCO₃ se obtiene la masa de esta sustancia formada en este equilibrio:

$$4,70 \cdot 10^{-3} \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{2 \text{ mol NaHCO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{84,0 \text{ g NaHCO}_3}{1 \text{ mol NaHCO}_3} = 0,790 \text{ g NaHCO}_3$$

4.127. Se calienta a 900 K un recipiente que contiene 1,00 atm de H₂O(g) y 100 g de carbón de coque. En el equilibrio las presiones parciales fueron: $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,520 \text{ atm}$, $p_{\text{CO}} = 0,480 \text{ atm}$, $p_{\text{H}_2} = 0,480 \text{ atm}$. Una vez alcanzado el equilibrio el volumen del recipiente se aumentó por un factor 4, manteniendo constante la temperatura.

a) Calcule el valor de K_p .

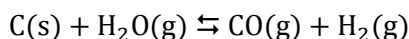
b) Indique hacia dónde evoluciona el equilibrio al aumentar el volumen.

c) Calcule el valor de las nuevas presiones parciales una vez restablecido el equilibrio.

Nota: considere despreciable el volumen que ocupa el carbón.

(Valencia 2014)

a) El equilibrio a estudiar viene dado por la ecuación:



Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}})(p_{\text{H}_2})}{(p_{\text{H}_2\text{O}})}$$

El valor de la constante K_p a 900 K es:

$$K_p = \frac{0,48 \cdot 0,48}{0,52} = 0,44$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si se aumenta el volumen del reactor a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662), se reduce la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, desplazándose hacia donde haya más moles de gas, en este caso, hacia la formación de CO y H₂.

c) Si el volumen del reactor se cuadruplica, las presiones se reducen a la cuarta parte:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,52 \text{ atm}}{4} = 0,13 \text{ atm} \quad p_{\text{CO}} = p_{\text{H}_2} = \frac{0,48 \text{ atm}}{4} = 0,12 \text{ atm}$$

La tabla de presiones correspondiente al nuevo equilibrio es:

	H ₂ O	H ₂	CO
p_{inicial}	0,13	0,12	0,12
$p_{\text{transformado}}$	p	—	—
p_{formado}	—	p	p
$p_{\text{equilibrio}}$	$0,13 - p$	$0,12 + p$	$0,12 + p$

La presión correspondiente a la sustancia transformada es:

$$0,44 = \frac{(0,12 + p)^2}{0,13 - p} \quad \rightarrow \quad p = 0,058 \text{ atm}$$

Las presiones al alcanzarse de nuevo el equilibrio son:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = (0,13 - 0,058)\text{atm} = 0,072 \text{ atm} \quad p_{\text{H}_2} = p_{\text{CO}} = (0,12 + 0,058) \text{ atm} = 0,18 \text{ atm}$$

4.128. En el año 1962, H. Claassen, H. Selig y J. Malm, publicaron la obtención y caracterización del tetrafluoruro de xenón, confirmándose que es posible obtener compuestos de algunos gases nobles (los de mayor número atómico).

A 200 °C la reacción de formación de este compuesto es un equilibrio químico que transcurre con un rendimiento del 60 %.



Partiendo de 0,40 mol de xenón y 0,80 mol de flúor en un recipiente cerrado de dos litros. Calcule:

a) El valor de K_c para la reacción (1) a 200 °C.

b) Los moles adicionales de flúor que se deberían añadir si se quiere elevar el rendimiento de la reacción al 80 %.

Una vez alcanzado el equilibrio con el rendimiento del 60 %, se congela bajando bruscamente la temperatura hasta 20 °C, con lo que se obtienen unos cristales incoloros de tetrafluoruro de xenón.

Esta sustancia, en ambientes húmedos, reacciona según la ecuación:



Sobre los cristales obtenidos se añade lentamente agua, con lo que se produce la reacción (2) hasta la completa desaparición del tetrafluoruro de xenón.

El XeO_3 así obtenido se seca a baja temperatura y en ausencia de sustancias orgánicas, ya que en estas condiciones, se descompone violentamente en sus elementos. Si se sube la temperatura bruscamente hasta 30 °C y se provoca esta descomposición violenta en un recipiente hermético de 2,00 L, determine:

c) La cantidad de energía liberada en la descomposición.

d) Si el recipiente es capaz de soportar una presión de 4,0 atm sin perder su integridad, indique si es segura o no la reacción de descomposición descrita.

(Dato. $\Delta_f H^\circ$ (298 K) $\text{XeO}_3 = +402 \text{ kJ mol}^{-1}$)

(Asturias 2014)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	Xe	F ₂	XeF ₄
n_{inicial}	0,40	0,80	—
$n_{\text{transformado}}$	x	$2x$	—
n_{formado}	—	—	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,40 - x$	$0,80 - 2x$	x

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{XeF}_4]}{[\text{Xe}] [\text{F}_2]^2}$$

El rendimiento del proceso permite calcular el valor de x :

$$\frac{x \text{ mol XeF}_4 \text{ (formado)}}{0,40 \text{ mol F}_2 \text{ (inicial)}} \cdot 100 = 60 \% \quad \rightarrow \quad x = 0,24 \text{ mol XeF}_4$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{\left(\frac{0,24}{2,00}\right)}{\left(\frac{0,40 - 0,24}{2,00}\right) \cdot \left(\frac{0,80 - 2 \cdot 0,24}{2,00}\right)^2} = 59$$

b) Si se eleva el rendimiento al 80 % la cantidad de XeF_4 formada será:

$$\frac{x \text{ mol XeF}_4 \text{ (formado)}}{0,4 \text{ mol F}_2 \text{ (inicial)}} \cdot 100 = 80 \% \quad \rightarrow \quad x = 0,32 \text{ mol XeF}_4$$

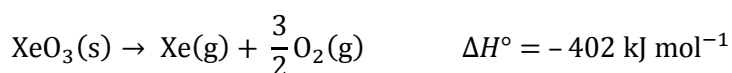
Si para conseguirlo se debe añadir n moles de F_2 al sistema, la tabla de moles para el nuevo equilibrio es:

	Xe	F_2	XeF_4
n_{inicial}	0,40	$0,80 + n$	—
$n_{\text{transformado}}$	x	$2x$	—
n_{formado}	—	—	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,40 - x$	$0,80 + n - 2x$	x

Sustituyendo en la expresión de K_c se obtiene que número de moles de F_2 a añadir es:

$$59 = \frac{\left(\frac{0,32}{2,00}\right)}{\left(\frac{0,40 - 0,32}{2,00}\right) \cdot \left(\frac{0,80 - 2 \cdot 0,32 + n}{2,00}\right)^2} \quad \rightarrow \quad n = 0,36 \text{ mol F}_2$$

c) La ecuación termoquímica ajustada correspondiente a la descomposición del XeO_3 es:



Relacionando XeF_4 con XeO_3 y con su entalpía se obtiene la energía liberada en la descomposición:

$$0,24 \text{ mol XeF}_4 \cdot \frac{2 \text{ mol XeO}_3}{4 \text{ mol XeF}_4} \cdot \frac{-402 \text{ kJ}}{1 \text{ mol XeO}_3} = -48 \text{ kJ}$$

d) Relacionando XeO_3 con la cantidad de gas desprendido en la reacción:

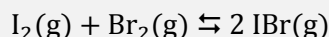
$$0,24 \text{ mol XeF}_4 \cdot \frac{2 \text{ mol XeO}_3}{4 \text{ mol XeF}_4} \cdot \frac{2,5 \text{ mol gas}}{1 \text{ mol XeO}_3} = 0,30 \text{ mol gas}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión que ejerce la mezcla gaseosa es:

$$p_{\text{total}} = \frac{(0,30 \text{ mol}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (30 + 273,15 \text{ K})}{2,00 \text{ L}} = 3,7 \text{ atm}$$

Como la presión que ejerce la mezcla gaseosa es inferior a la presión que puede soportar el recipiente (4,0 atm), se concluye que **la reacción de descomposición es segura**.

4.129. El monobromuro de yodo, IBr, se emplea para usos de laboratorio, análisis, investigación y química fina. En un recipiente cerrado de 0,500 L de capacidad se introducen 40,7 g de yodo, 25,6 g de bromo y 331,0 g de IBr. La mezcla se calienta hasta 200°C, estableciéndose el equilibrio:



La constante de equilibrio de esta reacción a la temperatura indicada es $K_c = 280$. Determine:

- Los moles de cada sustancia presentes en el equilibrio.
- La constante de presiones K_p .
- La presión total de la mezcla de gases en el equilibrio.

(Murcia 2014)

a) Las concentraciones iniciales son:

$$[\text{I}_2]_0 = \frac{40,7 \text{ g I}_2}{0,500 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol I}_2}{253,8 \text{ g I}_2} = 0,320 \text{ M}$$

$$[\text{Br}_2]_0 = \frac{25,6 \text{ g Br}_2}{0,500 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol Br}_2}{159,8 \text{ g Br}_2} = 0,320 \text{ M}$$

$$[\text{IBr}]_0 = \frac{331,0 \text{ g IBr}}{0,500 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol IBr}}{206,8 \text{ g IBr}} = 3,20 \text{ M}$$

Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, Q_c , para saber el sentido en el que evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[\text{IBr}]_0^2}{[\text{I}_2]_0 [\text{Br}_2]_0} = \frac{(3,20)^2}{(0,320) \cdot (0,320)} = 100$$

Como se observa, $Q_c \neq K_c$, por lo tanto, el sistema no se encuentra en equilibrio. Para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de Q_c debe hacerse menor hasta igualarse a K_c , para ello, $[\text{I}_2]$ y $[\text{Br}_2]$ deben disminuir y $[\text{IBr}]$ debe aumentar, por lo tanto, [el equilibrio se desplaza hacia la formación de IBr](#).

La tabla de concentraciones del equilibrio es:

	I_2	Br_2	IBr
c_{inicial}	0,320	0,320	3,20
$c_{\text{transformado}}$	x	x	—
c_{formado}	—	—	$2x$
$c_{\text{equilibrio}}$	$0,320 - x$	$0,320 - x$	$3,20 + 2x$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{IBr}]^2}{[\text{I}_2] [\text{Br}_2]}$$

La concentración de sustancia transformada es:

$$280 = \frac{(3,20 + 2x)^2}{(0,320 - x) \cdot (0,320 - x)} \quad \rightarrow \quad x = 0,115 \text{ M}$$

Las concentraciones y cantidades de sustancia en el equilibrio de cada especie son, respectivamente:

$$[\text{I}_2] = [\text{Br}_2] = (0,320 - 0,115) \text{ M} = 0,205 \text{ M}$$

$$0,500 \text{ L} \cdot \frac{0,205 \text{ mol I}_2}{1,00 \text{ L}} = 0,103 \text{ mol I}_2 = 0,103 \text{ mol Br}_2$$

$$[\text{IBr}] = (3,20 + 2 \cdot 0,115) \text{ M} = 3,43 \text{ M}$$

$$0,500 \text{ L} \cdot \frac{3,43 \text{ mol BrI}}{1,00 \text{ L}} = 1,72 \text{ mol IBr}$$

b) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 2 = 0$

Se obtiene, $K_p = K_c$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = K_c = 280$$

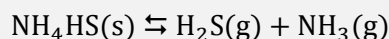
c) El número total de moles en el equilibrio es:

$$n_{\text{total}} = (0,103 + 0,103 + 1,72) \text{ mol} = 1,93 \text{ mol}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión de la mezcla en el equilibrio es:

$$p_{\text{total}} = \frac{(1,93 \text{ mol}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (200 + 273,15 \text{ K})}{0,500 \text{ L}} = 150 \text{ atm}$$

4.130. El valor de K_p a 20 °C es 0,0500 para la reacción:



Si se introducen 0,0600 mol de $\text{NH}_4\text{HS(s)}$ en un frasco de 2,40 L a dicha temperatura calcule:

a) El porcentaje molar de sólido descompuesto en el equilibrio.

b) El número de moles de NH_3 que hay que introducir en la vasija para reducir la descomposición del sólido al 1,10 %.

(Córdoba 2015)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_c es:

$$K_c = [\text{H}_2\text{S}] [\text{NH}_3]$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 0 = 2$

Se obtiene, $K_p = K_c (RT)^2$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{0,0500}{[0,082 \cdot (20 + 273,15)]^2} = 8,65 \cdot 10^{-5}$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	NH_4HS	H_2S	NH_3
n_{inicial}	0,0600	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,0600 - x$	x	x

Sustituyendo en la expresión de K_c se obtiene que la cantidad de sustancia transformada es:

$$8,65 \cdot 10^{-5} = \left(\frac{x}{2,40}\right)^2 \quad \rightarrow \quad x = 0,0223 \text{ mol}$$

El porcentaje de NH_4HS que se transforma es:

$$\frac{0,0223 \text{ mol NH}_4\text{HS (transformado)}}{0,0600 \text{ mol NH}_4\text{HS (inicial)}} \cdot 100 = 37,2 \%$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si se añade NH_3 a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que este se consuma, hacia la formación de NH_4HS , lo provoca que que disminuya la descomposición de esta sustancia.

Si se desea que la descomposición del sólido sea del 1,10 % la cantidad que debe transformarse es:

$$\frac{x \text{ mol NH}_4\text{HS (transformado)}}{0,0600 \text{ mol NH}_4\text{HS (inicial)}} \cdot 100 = 1,10 \quad \rightarrow \quad x = 6,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol NH}_4\text{HS (transformado)}$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	NH_4HS	H_2S	NH_3
n_{inicial}	0,0600	—	n
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,0600 - x$	x	$n + x$

Sustituyendo en la expresión de K_c y teniendo en cuenta el valor de x , se obtiene que la cantidad de NH_3 a añadir inicialmente es:

$$8,65 \cdot 10^{-5} = \left(\frac{6,60 \cdot 10^{-4}}{2,40}\right) \cdot \left(\frac{n + 6,60 \cdot 10^{-4}}{2,40}\right) \quad \rightarrow \quad n = 0,754 \text{ mol NH}_3$$

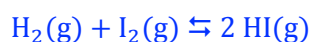
4.131. Una mezcla gaseosa constituida por 7,78 mol de hidrógeno y 5,20 mol de yodo se calienta hasta 445 °C. Una vez alcanzado el equilibrio se observa que se han formado 9,34 mol de yoduro de hidrógeno.

a) Formule la reacción correspondiente a este proceso señalando como se modificaría el equilibrio al cambiar la presión.

b) Calcule la composición del equilibrio, si a la temperatura dada, se parte de 8,00 mol de hidrógeno y 9,00 mol de yodo.

(Murcia 2015)

a) La ecuación química correspondiente al equilibrio es:



La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{HI}})^2}{(p_{\text{H}_2})(p_{\text{I}_2})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p y_i$$

Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$K_p = \frac{(p y_{\text{HI}})^2}{(p y_{\text{H}_2}) (p y_{\text{I}_2})} = \frac{(y_{\text{HI}})^2}{(y_{\text{H}_2}) (y_{\text{I}_2})}$$

Como se observa, **la constante K_p no depende de la presión.**

Teniendo en cuenta que para un gas a temperatura constante, presión y volumen son magnitudes inversamente proporcionales (ley de Boyle-Mariotte), la constante K_p **tampoco depende del volumen** de la vasija de reacción.

b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	H ₂	I ₂	HI
n_{inicial}	7,78	5,20	—
$n_{\text{transformado}}$	x	x	—
n_{formado}	—	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$7,78 - x$	$5,20 - x$	$2x$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

La cantidad de HI formado permite calcular el número de moles transformados:

$$2x = 9,34 \text{ mol formado} \quad \rightarrow \quad x = 4,67 \text{ mol transformado.}$$

Teniendo en cuenta que el volumen no afecta al equilibrio, el valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{(9,34)^2}{(7,78 - 4,67) \cdot (5,20 - 4,67)} = 52,9$$

La tabla de moles correspondiente al nuevo equilibrio es:

	H ₂	I ₂	HI
n_{inicial}	8,00	9,00	—
$n_{\text{transformado}}$	x	x	—
n_{formado}	—	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$8,00 - x$	$9,00 - x$	$2x$

Sustituyendo en la expresión de K_c se obtiene el número de moles transformados es:

$$52,9 = \frac{(2x)^2}{(8,00 - x) \cdot (9,00 - x)} \quad \rightarrow \quad x = 6,61 \text{ mol}$$

La composición del nuevo equilibrio es:

$$n_{\text{H}_2} = (8,00 - 6,61) \text{ mol H}_2 = 1,39 \text{ mol H}_2 \quad n_{\text{I}_2} = (9,00 - 6,61) \text{ mol I}_2 = 2,39 \text{ mol I}_2$$

$$n_{\text{HI}} = (2 \cdot 6,61) \text{ mol HI} = 13,2 \text{ mol HI}$$

4.132. Se introduce una muestra de 0,020 mol de $\text{PCl}_5(\text{s})$ en un reactor químico de 1,0 L de capacidad. Se cierra el reactor, se hace el vacío y se calienta hasta 200 °C. En esas condiciones, el pentacloruro de fósforo sublima y se disocia en un 46 % en $\text{PCl}_3(\text{g})$ y $\text{Cl}_2(\text{g})$.

a) Calcule los valores de K_p y K_c .

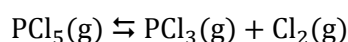
b) Tras alcanzar el equilibrio, y a la misma temperatura, se añaden al reactor 0,010 mol de Cl_2 . Calcule las nuevas presiones parciales de todos los componentes en el equilibrio.

(Valencia 2015)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$		

El equilibrio correspondiente a la disociación del PCl_5 es:



La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]}$$

Teniendo en cuenta que $V = 1,0$ L la expresión de la constante queda como:

$$K_c = \frac{\left(\frac{n\alpha}{V}\right) \left(\frac{n\alpha}{V}\right)}{\frac{n(1-\alpha)}{V}} = \frac{n\alpha^2}{1-\alpha}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{0,20 \cdot 0,46^2}{1 - 0,46} = 7,8 \cdot 10^{-3}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta\nu = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_p = K_c (RT)$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (7,8 \cdot 10^{-3}) \cdot [0,082 \cdot (200 + 273,15)] = 0,30$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si se añade 0,010 mol de Cl_2 al sistema en equilibrio, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, este se desplaza hacia la formación de PCl_3 . La tabla de moles correspondiente al nuevo equilibrio es:

	PCl ₅	PCl ₃	Cl ₂
n_{inicial}	0,020	—	0,010
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,02 - x$	x	$0,01 + x$

La cantidad de sustancia transformada es:

$$7,8 \cdot 10^{-3} = \frac{x \cdot (0,010 + x)}{0,020 - x} \quad \rightarrow \quad x = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

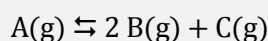
Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales de los componentes de la mezcla son:

$$p_{\text{PCl}_5} = \frac{(0,020 - 6,4 \cdot 10^{-3}) \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (200 + 273,15 \text{ K})}{1,0 \text{ L}} = 0,53 \text{ atm}$$

$$p_{\text{PCl}_3} = \frac{(6,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (200 + 273,15 \text{ K})}{1,0 \text{ L}} = 0,25 \text{ atm}$$

$$p_{\text{Cl}_2} = \frac{(0,01 + 6,5 \cdot 10^{-3}) \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (200 + 273,15 \text{ K})}{1,0 \text{ L}} = 0,64 \text{ atm}$$

4.133. En un recipiente de paredes rígidas, que se mantiene a temperatura constante y en el que inicialmente se ha hecho el vacío, se introduce un gas A hasta conseguir una presión inicial de 1,12 atm. En esas condiciones A comienza a disociarse para originar los gases B y C de acuerdo con la ecuación:



comprobándose que la presión acaba estabilizándose en un valor de 2,58 atm.

- Justifique por qué la presión en el equilibrio es mayor que la inicial pero inferior al triple de esta.
- Determine los valores del grado de disociación y de la constante de equilibrio K_p del proceso.
- Si una experiencia similar se hubiera llevado a cabo a la misma temperatura pero en un recipiente de menor volumen, justifique qué cambios se observarían, en caso de que se produzcan, en los valores de α y K_p .

(Castilla y León 2016)

a) El aumento de la presión en el equilibrio es debido a que por cada molécula de A que se disocia se forman tres moléculas de B y C, y este valor no es el triple del valor inicial ya que el grado de disociación está comprendido entre 0 y 1.

b) La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

	A	B	C
p_{inicial}	p_0	—	—
$p_{\text{transformado}}$	p	—	—
p_{formado}	—	$2p$	p
$p_{\text{equilibrio}}$	$p_0 - p$	$2p$	p

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_{\text{total}} = p_A + p_B + p_C$$

se puede calcular el valor de p :

$$2,58 \text{ atm} = [(1,12 - p) + 2p + p] \text{ atm} \quad \rightarrow \quad p = 0,730 \text{ atm}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_A = (1,12 - 0,730) \text{ atm} = 0,390 \text{ atm}$$

$$p_B = 2p = 2 \cdot (0,730 \text{ atm}) = 1,46 \text{ atm}$$

$$p_C = p = 0,730 \text{ atm}$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_B)^2 (p_C)}{p_A}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(1,46)^2 \cdot 0,730}{0,390} = 3,99$$

El valor del grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{(p_A)_{\text{disociado}}}{(p_A)_{\text{inicial}}} = \frac{0,730 \text{ atm}}{1,12 \text{ atm}} = 0,652 \rightarrow 65,2 \%$$

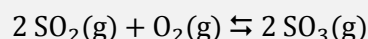
c) Si se disminuye el volumen a temperatura constante, de acuerdo con la ley del equilibrio químico, el valor de la constante K_p no varía, ya que este solo depende de la temperatura.

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si se disminuye el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) aumenta la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde haya menos moles de gas, en este caso, hacia la la formación de A, lo que hace que disminuya el grado de disociación.

4.134. A 500 °C se mezclan en un recipiente de 15 L, 3,0 mol de SO₂, 1,0 mol de O₂ y 2,0 mol de SO₃. Se sabe que cuando se alcanza el equilibrio:



el contenido de SO₃ en la mezcla gaseosa es del 60 % en moles. Calcule:

- El número de moles de cada gas en el equilibrio.
- La presión total y la presión parcial de cada gas en equilibrio.
- Los valores de K_p y K_c a dicha temperatura.

(Cantabria 2016)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	SO ₂	O ₂	SO ₃
n_{inicial}	3,0	1,0	2,0
$n_{\text{transformado}}$	2x	x	—
n_{formado}	—	—	2x
$n_{\text{equilibrio}}$	3,0 - 2x	1,0 - x	2,0 + 2x
n_{total}	(3,0 - 2x) + (1,0 - x) + (2,0 + 2x) = (6,0 - x)		

Sabiendo que en el equilibrio el 60 % es SO₃, el valor de x es:

$$\frac{2,0 + 2x}{6,0 - x} = \frac{60 \text{ mol (equilibrio)}}{100 \text{ mol (total)}} \rightarrow x = 0,62 \text{ mol}$$

La composición de la mezcla en el equilibrio es:

$$n_{\text{SO}_2} = (3,0 - 2 \cdot 0,62 \text{ mol}) = 1,76 \text{ mol SO}_2$$

$$n_{\text{O}_2} = (1,0 - 0,62 \text{ mol}) = 0,38 \text{ mol O}_2$$

$$n_{\text{SO}_3} = (2,0 + 2 \cdot 0,62 \text{ mol}) = 3,24 \text{ mol SO}_3$$

b) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales son:

$$p_{\text{SO}_2} = \frac{1,76 \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (500 + 273,15) \text{ K}}{15,0 \text{ L}} = 7,44 \text{ atm}$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{0,38 \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (500 + 273,15) \text{ K}}{15,0 \text{ L}} = 1,6 \text{ atm}$$

$$p_{\text{SO}_3} = \frac{3,24 \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (500 + 273,15) \text{ K}}{15,0 \text{ L}} = 13,7 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_{\text{total}} = p_{\text{SO}_2} + p_{\text{O}_2} + p_{\text{SO}_3}$$

La presión total de la mezcla gaseosa es:

$$p_{\text{total}} = (7,44 + 1,6 + 13,7) \text{ atm} = 22,7 \text{ atm}$$

c) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{SO}_3})^2}{(p_{\text{SO}_2})^2 (p_{\text{O}_2})}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(13,7)^2}{(7,44)^2 \cdot 1,6} = 2,1$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{\left(\frac{3,24}{15,0}\right)^2}{\left(\frac{1,76}{15,0}\right)^2 \cdot \left(\frac{0,38}{15,0}\right)} = 1,3 \cdot 10^2$$

(Problema similar al propuesto en Murcia 1999 y Cantabria 2014)

4.135. El níquel reacciona fácilmente con monóxido de carbono para dar níquel tetracarbonilo $\text{Ni}(\text{CO})_4$, compuesto que es un gas a temperaturas moderadas (hierve a $43\text{ }^\circ\text{C}$). Este compuesto tiene una amplia utilización en la fabricación de acero al níquel, obtención de níquel puro y como intermedio de síntesis en la química organometálica. Tiene el inconveniente de que es muy tóxico tanto por inhalación como por contacto (se absorbe por la piel).

a) Calcule la cantidad de níquel tetracarbonilo que se puede obtener por reacción de $0,205\text{ g}$ de CO y $0,125\text{ g}$ de níquel.

b) Una forma excelente de purificar el níquel es la descomposición del níquel tetracarbonilo al vacío y a una temperatura superior a la de ebullición (por encima de los $43\text{ }^\circ\text{C}$). Calcule el cambio de entalpía que tiene lugar en la reacción de descomposición del $\text{Ni}(\text{CO})_4$ en níquel metálico puro y monóxido de carbono a una temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ (suponga que las magnitudes termodinámicas no varían apreciablemente con la temperatura).

c) En un experimento realizado a $100\text{ }^\circ\text{C}$ en un recipiente cerrado de $1,000\text{ L}$, en el que se hizo previamente el vacío, se introducen $0,010\text{ mol}$ de $\text{Ni}(\text{CO})_4$, descomponiéndose parcialmente en níquel metálico y monóxido de carbono, de modo que se establece un equilibrio entre las especies citadas, hallándose que permanecen sin descomponer $1,46 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$ del compuesto.

Calcule las concentraciones de las diferentes especies en el equilibrio y el valor de la constante del equilibrio establecido.

d) Calcule la energía implicada en el proceso hasta que se establezca el equilibrio.

e) La constante de equilibrio y la energía de Gibbs del proceso, están relacionadas por la ecuación:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (R = \text{constante de los gases, } T = \text{temperatura absoluta, } K = \text{constante de equilibrio, } \ln \text{ significa logaritmo neperiano})$$

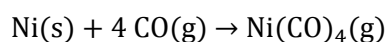
A partir de esta ecuación calcule la energía de Gibbs del proceso descrito.

f) Calcule ΔS del proceso y explique su signo en términos del desorden del sistema.

(Datos. $\Delta_f H^\circ(298,15\text{ K})$ (kJ mol^{-1}): $\text{CO}(\text{g}) = -110,5$; $\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g}) = -602,5$)

(Asturias 2016)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de obtención del $\text{Ni}(\text{CO})_4$ es:



Al disponer de cantidades de los dos reactivos alguno estará en exceso, por lo que se debe determinar cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad de cada reactivo es:

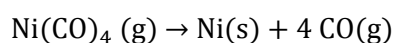
$$\left. \begin{array}{l} 0,125\text{ g Ni} \cdot \frac{1\text{ mol Ni}}{58,7\text{ g Ni}} = 2,13 \cdot 10^{-3}\text{ mol Ni} \\ 0,205\text{ g CO} \cdot \frac{1\text{ mol CO}}{28,0\text{ g CO}} = 7,32 \cdot 10^{-3}\text{ mol CO} \end{array} \right\} \rightarrow \frac{7,32 \cdot 10^{-3}\text{ mol CO}}{2,13 \cdot 10^{-3}\text{ mol Ni}} = 3,44$$

como la relación molar es menor que 4 quiere decir que queda Ni sin reaccionar por lo que el **CO es el reactivo limitante** que determina la cantidad de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ que se obtiene.

Relacionando Co con $\text{Ni}(\text{CO})_4$:

$$7,32 \cdot 10^{-3}\text{ mol CO} \cdot \frac{1\text{ mol Ni}(\text{CO})_4}{4\text{ mol CO}} \cdot \frac{170,7\text{ g Ni}(\text{CO})_4}{1\text{ mol Ni}(\text{CO})_4} = 0,312\text{ g Ni}(\text{CO})_4$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de descomposición del $\text{Ni}(\text{CO})_4$ es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

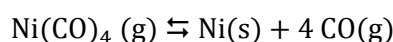
$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= 4 \Delta_f H^\circ(\text{CO}) - \Delta_f H^\circ(\text{Ni}(\text{CO})_4) = \\ &= \left(4 \text{ mol CO} \cdot \frac{-110,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}}\right) - \left(1 \text{ mol Ni}(\text{CO})_4 \cdot \frac{-602,5 \text{ kJ}}{\text{mol Ni}(\text{CO})_4}\right) = 160,5 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del Ni(s) ya que por convenio este valor es nulo.

c) La ecuación química ajustada correspondiente al equilibrio de descomposición del Ni(CO)₄ es:



La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	Ni(CO) ₄	CO
n_{inicial}	0,010	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—
n_{formado}	—	$4x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,010 - x$	$4x$

A partir de la cantidad de Ni(CO)₄ en el equilibrio se obtiene el número de moles transformados:

$$1,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol Ni}(\text{CO})_4 = (0,010 - x) \text{ mol Ni}(\text{CO})_4 \quad \rightarrow \quad x = 8,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol Ni}(\text{CO})_4$$

La cantidad de moles formados de CO es:

$$4 \cdot (8,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol CO}) = 3,42 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^4}{[\text{Ni}(\text{CO})_4]}$$

Teniendo en cuenta que el volumen $V = 1,000 \text{ L}$ no afecta al valor de la constante K_c , este es:

$$K_c = \frac{(3,42 \cdot 10^{-2})^4}{1,46 \cdot 10^{-3}} = 9,37 \cdot 10^{-4}$$

Otra forma de resolver este apartado es calcular las presiones parciales en el equilibrio y el valor de la constante K_c .

Considerando comportamiento ideal, las presiones en el equilibrio son, respectivamente:

$$p_{\text{CO}} = \frac{(3,42 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (100 + 273,15) \text{ K}}{1,000 \text{ L}} = 1,05 \text{ atm}$$

$$p_{\text{Ni}(\text{CO})_4} = \frac{(1,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol Ni}(\text{CO})_4) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (100 + 273,15) \text{ K}}{1,000 \text{ L}} = 0,0447 \text{ atm}$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}})^4}{p_{\text{Ni}(\text{CO})_4}}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(1,05)^4}{0,0447} = 27,2$$

d) Relacionando el número de moles transformados de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ con la entalpía de la reacción:

$$8,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol Ni}(\text{CO})_4 \cdot \frac{160,5 \text{ kJ}}{\text{mol Ni}(\text{CO})_4} = 1,37 \text{ kJ}$$

e) La expresión que permite calcular ΔG° a partir del valor de K es:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

El valor de la energía de Gibbs a 100 °C es:

$$\Delta G^\circ = -(8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (100 + 273,15) \text{ K} \cdot \ln(9,37 \cdot 10^{-4}) = 21,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

f) La relación entre ΔG° y ΔS° viene dada por la expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

El valor de ΔS° es:

$$\Delta S^\circ = \frac{(160,5 \text{ kJ mol}^{-1}) - (26,1 \text{ kJ mol}^{-1})}{(100 + 273,15) \text{ K}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 372 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

El signo es positivo ya que **aumenta el desorden** al existir más moles de gas en los productos que los reactivos.

4.136. El cloruro de amonio sólido se descompone según el proceso:



La presión total en el equilibrio a 520 K es 0,0500 atm. Calcule:

- El valor de las constantes K_p y K_c a esa temperatura.
- Los gramos de cada sustancia en el equilibrio que se alcanza después de mezclar 0,0200 mol de NH_4Cl y 0,0200 mol de $\text{NH}_3(\text{g})$ en un matraz de 42,7 L a 520 K.
- Las presiones parciales de las sustancias gaseosas.

(Córdoba 2016)

a) Se trata de un equilibrio heterogéneo la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{NH}_3})(p_{\text{HCl}})$$

Según la estequiometría de la reacción, las cantidades y las presiones parciales de NH_3 y HCl en el equilibrio son iguales; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left. \begin{array}{l} p_{\text{total}} = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{HCl}} \\ p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HCl}} \end{array} \right\} \rightarrow p_{\text{NH}_3} = \frac{p_{\text{total}}}{2} = \frac{0,0500 \text{ atm}}{2} = 0,0250 \text{ atm}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = (0,0250)^2 = 6,25 \cdot 10^{-4}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 0 = 2$

Se obtiene, $K_p = K_c (RT)^2$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{6,25 \cdot 10^{-4}}{(0,082 \cdot 520)^2} = 3,44 \cdot 10^{-7}$$

b) En el caso de que además de NH_4Cl , el recipiente contenga inicialmente NH_3 , considerando comportamiento ideal, su presión parcial es:

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{(0,0200 \text{ mol NH}_3) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 520 \text{ K}}{42,7 \text{ L}} = 0,0200 \text{ atm}$$

La tabla de presiones en el equilibrio es:

	NH_4Cl	NH_3	HCl
p_{inicial}	n	0,0200	—
$p_{\text{transformado}}$	x	—	—
p_{formado}	x	p	p
$p_{\text{equilibrio}}$	$n - x$	$0,0200 + p$	p

Llamando p a la presión parcial equivalente a los moles transformados y sustituyendo en la expresión de K_p se obtiene:

$$6,25 \cdot 10^{-4} = (0,0200 + p) \cdot p \quad \rightarrow \quad p = 0,0169 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles transformados correspondientes a esa presión es:

$$x = \frac{0,0169 \text{ atm} \cdot 42,7 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 520 \text{ K}} = 0,0169 \text{ mol}$$

Las masas de sustancias en el equilibrio son:

$$(0,0200 + 0,0169) \text{ mol NH}_3 \cdot \frac{17,0 \text{ g NH}_3}{1 \text{ mol NH}_3} = 0,627 \text{ g NH}_3$$

$$0,0169 \text{ mol HCl} \cdot \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} = 0,617 \text{ g HCl}$$

$$(0,0200 - 0,0169) \text{ mol NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}} = 0,166 \text{ g NH}_4\text{Cl}$$

c) Las presiones parciales de ambos gases en el equilibrio son, respectivamente:

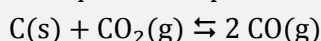
$$p_{\text{NH}_3} = (0,0200 + 0,0169) \text{ atm} = 0,0369 \text{ atm}$$

$$p_{\text{HCl}} = 0,0169 \text{ atm}$$

4.137. El CO, monóxido de carbono es un gas muy peligroso. Todos los años, los medios de comunicación, informan del fallecimiento de algunas personas presuntamente por haber inhalado este gas. Desde el punto de vista químico eso sucede porque el CO tiene mayor afinidad que el oxígeno por la hemoglobina que es la proteína encargada de transportar el oxígeno desde los órganos respiratorios hasta los tejidos. Es conocida como “muerte dulce” – ¡como si hubiese alguna muerte que sea dulce! – debido a que los afectados caen antes en un sopor que les impide enterarse del problema que están sufriendo, se duermen y ya no despiertan.

a) En una sala de dimensiones 7,00 x 4,50 x 2,75 m hay una estufa que por un funcionamiento deficiente emite CO a una velocidad de 0,45 mol por minuto, ¿en cuánto tiempo se alcanzarán niveles peligrosos si se estima estos aparecen cuando se ha formado un 0,400 % en volumen? La habitación se encuentra a 22 °C y presión de 1 atm.

b) El CO también se produce cuando, a temperaturas elevadas, el carbón(s) y el CO₂(g) reaccionan alcanzando un equilibrio representado por la ecuación:



A 1.000 K, la constante de equilibrio de esa reacción vale $K_p = 1,72$ y la presión total alcanza el valor de 4,70 atm. A esa temperatura, ¿cuáles serán las presiones parciales de CO y CO₂?

c) Si en tres recipientes A, B y C, de 1 litro de capacidad, y que se encuentran a 1.000 K, se coloca 1,00 mol de CO₂ en cada uno de ellos, ¿cuáles serán las presiones parciales finales, en cada recipiente, si en el primero se coloca 1,0 mol de C sólido, en el segundo 0,10 mol y en el tercero 0,050 mol?

(Valencia 2016)

a) El volumen de aire que contiene la habitación es:

$$V = (7,00 \text{ m}) \cdot (4,50 \text{ m}) \cdot (2,75 \text{ m}) = 86,6 \text{ m}^3 \text{ aire}$$

La cantidad de CO que contamina la habitación es:

$$86,6 \text{ m}^3 \text{ aire} \cdot \frac{10^3 \text{ L aire}}{1 \text{ m}^3 \text{ aire}} \cdot \frac{0,40 \text{ L CO}}{100 \text{ L aire}} = 346 \text{ L CO}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de CO que se han formado en la habitación es:

$$n = \frac{(1 \text{ atm}) \cdot (346 \text{ L CO})}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (22 + 273,15) \text{ K}} = 14,3 \text{ mol CO}$$

Relacionando la cantidad total de CO con su velocidad de formación se obtiene el tiempo que tarda en formarse el CO:

$$t = \frac{14,3 \text{ mol CO}}{0,45 \text{ mol CO min}^{-1}} = 32 \text{ min}$$

b) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_{\text{total}} = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}}$$

de donde se obtiene que la presión parcial del CO₂ se puede escribir como:

$$p_{\text{CO}_2} = 4,70 - p_{\text{CO}}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p se obtiene:

$$1,72 = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{4,70 - p_{\text{CO}}} \quad \rightarrow \quad p_{\text{CO}} = 2,11 \text{ atm}$$

El valor de la presión parcial del CO_2 es:

$$p_{\text{CO}_2} = (4,70 - 2,11) \text{ atm} = 2,59 \text{ atm}$$

c) Considerando comportamiento ideal, la presión inicial correspondiente al CO_2 que se introduce en cada uno de los recipientes es:

$$p = \frac{(1,00 \text{ mol CO}_2) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}}{1,00 \text{ L}} = 82,0 \text{ atm}$$

La tabla de presiones y moles correspondiente al equilibrio es:

	C	CO_2	CO
p_{inicial}	n	82,0	—
$p_{\text{transformado}}$	x	p	—
p_{formado}	—	—	$2p$
$p_{\text{equilibrio}}$	$n - x$	$82,0 - p$	$2p$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p se obtiene:

$$1,72 = \frac{(2p)^2}{82,0 - p} \quad \rightarrow \quad p = 5,70 \text{ atm}$$

Este valor permite calcular la cantidad de sustancia que se transforma. Considerando comportamiento ideal, este valor es:

$$x = \frac{(5,70 \text{ atm}) \cdot (1,00 \text{ L CO}_2)}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}} = 0,0695 \text{ mol CO}_2$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, la cantidad correspondiente de C(s) que se consume es la misma, 0,0695 mol C.

▪ Recipientes A y B

Comparando la cantidad de carbono anterior con las que se introducen en los tres recipientes, se observa que aquélla es menor que la que existe inicialmente en los recipientes A (1,0 mol C) y B (0,10 mol C), por lo tanto, en ellos se alcanza el equilibrio y el valor de las presiones parciales en el equilibrio será la misma en ambos, y estas son:

$$p_{\text{CO}} = 2 \cdot (5,70) \text{ atm} = 11,4 \text{ atm} \quad p_{\text{CO}_2} = (82,0 - 5,70) \text{ atm} = 76,3 \text{ atm}$$

▪ Recipiente C

Comparando la cantidad de carbono que se transforma con la que existe inicialmente en este recipiente (0,050 mol), se observa que esta última es menor, por lo tanto, aquí el carbono se descompone totalmente y **no se alcanza el equilibrio**. Las presiones parciales son:

p_{CO} → formado en la descomposición del C

$$0,050 \text{ mol C} \cdot \frac{2 \text{ mol CO}}{1 \text{ mol C}} = 0,10 \text{ mol CO}$$

p_{CO_2} → inicial – consumido en la reacción con C

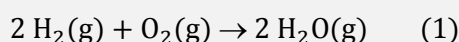
$$1,0 \text{ mol CO}_2(\text{inicial}) - 0,050 \text{ mol C} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2(\text{consumido})}{1 \text{ mol C}} = 0,95 \text{ mol CO}_2(\text{consumido})$$

Considerando comportamiento ideal, las presión finales en este recipientes son:

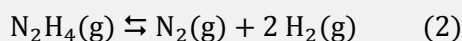
$$p_{\text{CO}} = \frac{(0,10 \text{ mol CO}) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (1 \text{ 000 K})}{1,00 \text{ L}} = 8,2 \text{ atm}$$

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{(0,95 \text{ mol CO}_2) \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (1 \text{ 000 K})}{1,00 \text{ L}} = 78 \text{ atm}$$

4.138. En la película El Marciano (The Martian, 2015), el astronauta Mark Watney se encuentra aislado en el hostil planeta rojo. Con suministros escasos debe recurrir a su ingenio para sobrevivir hasta que pueda ser rescatado. Decide cultivar patatas pero, al carecer del agua suficiente, debe generarla. Su método consiste en utilizar (cautelosamente por su carácter explosivo) la reacción entre el hidrógeno y el dióxigeno según la ecuación:



El dihidrógeno lo obtiene por descomposición catalizada con iridio a alta temperatura de la hidrazina, un combustible disponible en la nave de evacuación, según la siguiente ecuación química:



a) En el depósito de la nave de evacuación, hay un contenedor que contiene 50 L de hidrazina líquida ($\rho = 1,02 \text{ g mL}^{-1}$)*.

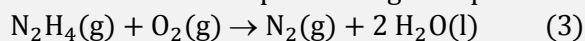
Determine la cantidad (en moles) de $\text{H}_2(\text{g})$ que se generará a partir de la hidrazina, considerando que solo el 30,0 % de la hidrazina se descompone.

* En las condiciones en las que se produce la descomposición, la hidrazina se encuentra en fase gaseosa.

b) ¿Qué volumen (en L) de agua líquida ($\rho = 1,0 \text{ g mL}^{-1}$) se generará en esas condiciones?

c) Calcule, a partir de los datos de energía de enlace de la tabla suministrada, la variación de entalpía estándar de las reacciones (1) y (2).

d) Calcule la cantidad de energía generada al descomponer la hidrazina disponible según el proceso:



sabiendo, además, que la energía de condensación del agua es:



e) A una cierta temperatura, la constante K_p para el equilibrio de descomposición de la hidrazina es $2,50 \cdot 10^3$. Se introduce en un recipiente cerrado, en el que previamente se ha hecho el vacío, una cierta cantidad de hidrazina gaseosa. Tras alcanzar el equilibrio se comprueba que se ha descompuesto el 30,0 %. Calcule la presión parcial del hidrógeno dentro del recipiente.

(Valencia 2016)

a) El número de moles de N_2H_4 en el contenedor de la nave es:

$$50 \text{ L N}_2\text{H}_4 \cdot \frac{10^3 \text{ mL N}_2\text{H}_4}{1 \text{ L N}_2\text{H}_4} \cdot \frac{1,02 \text{ g N}_2\text{H}_4}{1 \text{ mL N}_2\text{H}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol N}_2\text{H}_4}{32,0 \text{ g N}_2\text{H}_4} = 1,59 \cdot 10^3 \text{ mol N}_2\text{H}_4$$

Considerando un rendimiento del 30,0 % en el proceso de descomposición de la N_2H_4 , el número de moles de H_2 que se obtiene es:

TABLA 8.4 • Entalpías de enlace promedio (kJ/mol)

Enlaces sencillos							
C—H	413	N—H	391	O—H	463	F—F	155
C—C	348	N—N	163	O—O	146		
C—N	293	N—O	201	O—F	190	Cl—F	253
C—O	358	N—F	272	O—Cl	203	Cl—Cl	242
C—F	485	N—Cl	200	O—I	234		
C—Cl	328	N—Br	243			Br—F	237
C—Br	276			S—H	339	Br—Cl	218
C—I	240	H—H	436	S—F	327	Br—Br	193
C—S	259	H—F	567	S—Cl	253		
		H—Cl	431	S—Br	218	I—Cl	208
Si—H	323	H—Br	366	S—S	266	I—Br	175
Si—Si	226	H—I	299			I—I	151
Si—C	301						
Si—O	368						
Si—Cl	464						
Enlaces múltiples							
C=C	614	N=N	418	O ₂	495		
C≡C	839	N≡N	941				
C=N	615	N=O	607	S=O	523		
C≡N	891			S=S	418		
C=O	799						
C=O	1072						

$$1,59 \cdot 10^3 \text{ mol N}_2\text{H}_4 \cdot \frac{30,0 \text{ mol N}_2\text{H}_4 \text{ (descompuesto)}}{100 \text{ mol N}_2\text{H}_4 \text{ (total)}} \cdot \frac{2 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol N}_2\text{H}_4} = 954 \text{ mol H}_2$$

b) Relacionando la cantidad de H₂ con la de H₂O que se obtiene:

$$954 \text{ mol H}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2} \cdot \frac{18,0 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mL H}_2\text{O}}{1,0 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ L H}_2\text{O}}{10^3 \text{ mL H}_2\text{O}} = 17,2 \text{ L H}_2\text{O}$$

c) La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_r E_{\text{enlace}} \text{ (rotos en reactivos)} - \sum \nu_p E_{\text{enlace}} \text{ (formados en productos)}$$

▪ Reacción 1

En la reacción propuesta se rompen 2 moles de enlaces H–H y 1 mol de enlaces O=O, mientras que se forman 4 moles de enlaces O–H.

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= (2 E_{\text{H-H}} + E_{\text{O=O}}) - (4 E_{\text{O-H}}) = \\ &= \left(2 \text{ mol H-H} \cdot \frac{436 \text{ kJ}}{\text{mol H-H}} \right) + \left(1 \text{ mol O=O} \cdot \frac{495 \text{ kJ}}{\text{mol O=O}} \right) - \left(4 \text{ mol O-H} \cdot \frac{463 \text{ kJ}}{\text{mol O-H}} \right) \end{aligned}$$

Se obtiene, $\Delta H^\circ = -485 \text{ kJ mol}^{-1}$.

▪ Reacción 2

En la reacción propuesta se rompen 1 mol de enlaces N–N y 4 mol de enlaces N–H, mientras que se forman 1 mol de enlaces N≡N y 2 moles de enlaces H–H.

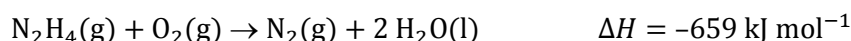
$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= (E_{\text{N-N}} + 4 E_{\text{N-H}}) - (E_{\text{N}\equiv\text{N}} + 4 E_{\text{H-H}}) = \\ &= \left(1 \text{ mol N-N} \cdot \frac{163 \text{ kJ}}{\text{mol N-N}} \right) + \left(4 \text{ mol N-H} \cdot \frac{391 \text{ kJ}}{\text{mol N-H}} \right) - \\ &- \left(1 \text{ mol N}\equiv\text{N} \cdot \frac{941 \text{ kJ}}{\text{mol N}\equiv\text{N}} \right) - \left(2 \text{ mol H-H} \cdot \frac{436 \text{ kJ}}{\text{mol H-H}} \right) \end{aligned}$$

Se obtiene, $\Delta H^\circ = -86,0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

d) Para obtener la variación de entalpía de la reacción (3) y de acuerdo con la ley de Hess (1840), se pueden reescribir las siguientes ecuaciones termoquímicas:



Sumando las ecuaciones anteriores se obtiene:



Relacionando la cantidad de hidrazina con la entalpía de reacción:

$$1,59 \cdot 10^3 \text{ mol N}_2\text{H}_4 \cdot \frac{30,0 \text{ mol N}_2\text{H}_4 \text{ (descompuesto)}}{100 \text{ mol N}_2\text{H}_4 \text{ (total)}} \cdot \frac{-659 \text{ kJ}}{1 \text{ mol N}_2\text{H}_4} = -3,14 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

e) La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

	N_2H_4	N_2	H_2
$p_{inicial}$	p	—	—
$p_{transformado}$	x	—	—
$p_{formado}$	—	x	$2x$
$p_{equilibrio}$	$p - x$	x	$2x$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{N_2}) (p_{H_2})^2}{(p_{N_2H_4})}$$

Teniendo en cuenta que la cantidad de hidracina que se transforma es:

$$x = 0,300 p$$

Las presiones parciales de todas las especies en el equilibrio son:

$$p_{N_2} = 0,300 p \quad p_{H_2} = 0,600 p \quad p_{N_2H_4} = 0,700 p$$

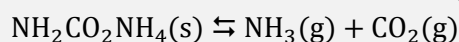
Sustituyendo en la expresión de la constante K_p se obtiene:

$$2,50 \cdot 10^3 = \frac{(0,300 p) \cdot (0,600 p)^2}{0,700 p} \quad p = 127 \text{ atm}$$

El valor de p_{H_2} en el equilibrio es:

$$p_{H_2} = 0,600 \cdot (127 \text{ atm}) = 76,2 \text{ atm}$$

4.139. El carbamato de amonio se descompone según la ecuación no ajustada:

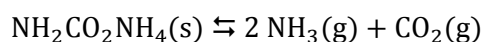


En un recipiente de 5,00 L se introducen 25,0 g y se calienta a 308 K hasta que se alcance el equilibrio. Sabiendo que $K_p = 1,83 \cdot 10^{-3} \text{ (atm}^3\text{)}$ a dicha temperatura, calcule:

- La presión total de los gases.
- La masa de carbamato de amonio que queda en el recipiente.

(Extremadura 2017)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la descomposición del carbamato de amonio es:



Según la estequiometría de la reacción, la cantidad de NH_3 en el equilibrio es el doble que la de CO_2 por lo que su presión parcial también lo será; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left. \begin{array}{l} p_{total} = p_{NH_3} + p_{CO_2} \\ p_{NH_3} = 2 p_{CO_2} = 2 p \end{array} \right\} \rightarrow p_{total} = 3 p$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{NH_3})^2 (p_{CO_2})$$

Sustituyendo en la expresión de K_p se obtiene:

$$1,83 \cdot 10^{-3} = (2 p)^2 \cdot p \quad \rightarrow \quad p = 0,0771 \text{ atm}$$

La presión total de la mezcla gaseosa es:

$$p_{\text{total}} = 3 \cdot (0,0771 \text{ atm}) = 0,231 \text{ atm}$$

b) Considerando comportamiento ideal, a presión parcial obtenida permite calcular la cantidad de $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ descompuesto:

$$n = \frac{0,0771 \text{ atm} \cdot 5,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 308 \text{ K}} = 0,0153 \text{ mol CO}_2$$

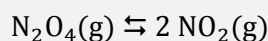
La masa de $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ que se descompone es:

$$0,0153 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{78,0 \text{ g NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4}{1 \text{ mol NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4} = 1,19 \text{ g NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$$

La masa de $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ que queda sin descomponer en el equilibrio es:

$$25,0 \text{ g NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4 \text{ (inicial)} - 1,19 \text{ g NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4 \text{ (transformado)} = 23,8 \text{ g NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4 \text{ (equilibrio)}$$

4.140. El tetraóxido de dinitrógeno se descompone de acuerdo con la siguiente reacción:



- a) A la temperatura de 25 °C, ¿se trata de un proceso espontáneo? ¿Se trata de un proceso endotérmico?
 b) Calcule las constantes de equilibrio K_p y K_c , a 25 °C. ¿Hacia dónde se encuentra desplazado el equilibrio?
 c) Si en un recipiente de 1,00 L se introducen 3,00 mol tetraóxido de dinitrógeno, calcule el valor de las presiones parciales de reactivo y producto cuando se alcanza el equilibrio a 25 °C.
 d) Si se añade un catalizador a la reacción anterior, ¿ejercerá algún efecto sobre el equilibrio? Explique brevemente la respuesta.

Datos.

Compuest	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	9,16	304,29
$\text{NO}_2(\text{g})$	33,28	240,06

(Sevilla 2017)

a) La variación de entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_p \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

Para la reacción dada:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 2 \Delta_f H^\circ(\text{NO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) = \\ &= \left(2 \text{ mol NO}_2 \cdot \frac{33,28 \text{ kJ}}{\text{mol NO}_2} \right) - \left(1 \text{ mol N}_2\text{O}_4 \cdot \frac{9,16 \text{ kJ}}{\text{mol N}_2\text{O}_4} \right) = 57,4 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Se trata de un **proceso endotérmico** ya que $\Delta H^\circ > 0$.

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta S^\circ = \sum \nu_p S^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r S^\circ(\text{reactivos})$$

Para la reacción dada:

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= 2 S^\circ(\text{NO}_2) - S^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) = \\ &= \left(2 \text{ mol NO}_2 \cdot \frac{240,06 \text{ J}}{\text{mol NO}_2 \cdot \text{K}}\right) - \left(1 \text{ mol N}_2\text{O}_4 \cdot \frac{304,29 \text{ J}}{\text{mol N}_2\text{O}_4 \cdot \text{K}}\right) = 175,83 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

El valor de la energía de Gibbs a 25 °C es:

$$\Delta G^\circ = (57,4 \text{ kJ mol}^{-1}) - \left((175,83 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} \right) = 5,00 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un **proceso no espontáneo a 25 °C** ya que el valor de $\Delta G^\circ > 0$. En este tipo de reacciones en las que:

- $\Delta H > 0$, se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S > 0$, aumenta el desorden

b) La constante K_p puede calcularse por medio de la ecuación:

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

El valor de la constante K_p a 25 °C es:

$$K_{p(25^\circ\text{C})} = \exp\left(\frac{-5,00 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}}\right) = 0,133$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta\nu = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_c = K_p (RT)^{-1}$

El valor de la constante K_c a 25 °C es:

$$K_c = 0,133 \cdot [0,082 \cdot (25 + 273,15)]^{-2} = 5,44 \cdot 10^{-3}$$

Como el valor de las constantes de equilibrio es < 1 quiere decir que **el equilibrio se encuentra desplazado hacia la formación de N_2O_4** .

c) La tabla de moles correspondiente al equilibrio:

	N_2O_4	NO_2
n_{inicial}	3,00	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—
n_{formado}	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$3,00 - x$	$2x$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

Sustituyendo en esta expresión y teniendo en cuenta que $V = 1,00 \text{ L}$, se obtiene la cantidad transformada:

$$5,44 \cdot 10^{-3} = \frac{(2x)^2}{3,00 - x} \quad \rightarrow \quad x = 6,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

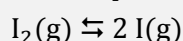
Considerando comportamiento ideal, la presión parcial de cada gas se:

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{(2 \cdot 6,32 \cdot 10^{-2}) \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}}{1,00 \text{ L}} = 3,09 \text{ atm}$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{(3,00 - 6,32 \cdot 10^{-2}) \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273,15) \text{ K}}{1,00 \text{ L}} = 71,8 \text{ atm}$$

d) Si se añade un catalizador, el equilibrio permanece inalterado ya que el catalizador disminuye la energía de activación de las reacciones directa e inversa modificando únicamente el tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio.

4.141. Para el proceso representado por la ecuación:



La constante de equilibrio K_p toma el valor 0,118 a 1.273 K.

En un reactor en el que se ha establecido el equilibrio químico anterior a la temperatura citada se observa que la presión total de la mezcla de gases es 9,86 atm.

- ¿Cuál es la presión parcial del yodo molecular.
- Calcule la fracción molar del yodo atómico.
- Determine la composición volumétrica de la mezcla de gases.

(Castilla y León 2017)

a) De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_{\text{total}} = p_{\text{I}_2} + p_{\text{I}}$$

Sustituyendo se obtiene que:

$$9,86 \text{ atm} = p_{\text{I}_2} + p_{\text{I}} \quad \rightarrow \quad p_{\text{I}} = 9,86 - p_{\text{I}_2}$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{I}})^2}{p_{\text{I}_2}}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p se obtiene que el valor de p_{I_2} es:

$$0,118 = \frac{(9,86 - p_{\text{I}_2})^2}{p_{\text{I}_2}} \quad \rightarrow \quad p_{\text{I}_2} = 8,84 \text{ atm}$$

b) De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales se puede escribir que:

$$p_{\text{I}} = p y_{\text{I}}$$

El valor de la fracción molar del yodo atómico es:

$$y_{\text{I}} = \frac{(9,86 - 8,84) \text{ atm}}{9,86 \text{ atm}} = 0,103$$

c) Para cualquier mezcla binaria gaseosa se cumple que:

$$y_{\text{I}_2} + y_{\text{I}} = 1$$

El valor de la fracción molar del yodo molecular es:

$$y_{\text{I}_2} = 1 - 0,103 = 0,897$$

A partir de las fracciones molares se obtiene que la composición volumétrica de la mezcla es $0,897 \% I_2$ y $10,3 \% I$.

4.142. Uno de los combustibles alternativos al uso de los combustibles fósiles de mayor relevancia es el dihidrógeno. Sin embargo, el coste de la producción o los problemas inherentes a su almacenamiento, son dos dificultades importantes para avanzar en la denominada economía del dihidrógeno.

Un método tradicional para obtener dihidrógeno a escala industrial es la reacción de metano con vapor de agua sobrecalentada a 1.100 K para formar dihidrógeno y monóxido de carbono, una reacción química llamada reformado del vapor.

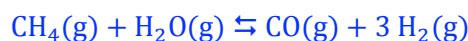
a) Escriba la ecuación química ajustada para el reformado de vapor del metano.

b) La K_p de la reacción de reformado a 1.100 K es $28,6$. Se hacen reaccionar en un reactor $1,0 \text{ kmol}$ de metano y $1,0 \text{ kmol}$ de agua a 1.100 K . La presión inicial del reactor es $1,60 \text{ atm}$. Calcule el porcentaje de conversión del metano cuando el sistema alcance el equilibrio químico.

c) Calcule la presión total que tendría el reactor en las condiciones anteriores.

(Valencia 2017)

a) La ecuación química ajustada correspondiente al equilibrio de reformado del vapor de metano es:



b) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}}) (p_{\text{H}_2})^3}{(p_{\text{CH}_4}) (p_{\text{H}_2\text{O}})}$$

Como las cantidades iniciales de CH_4 y H_2O son iguales, suponiendo comportamiento ideal, sus presiones parciales también lo serán, así que de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left. \begin{array}{l} p_{\text{inicial}} = p_{\text{CH}_4} + p_{\text{H}_2\text{O}} \\ p_{\text{CH}_4} = p_{\text{H}_2\text{O}} = p \end{array} \right\} \rightarrow p = \frac{p_{\text{inicial}}}{2} = \frac{1,60 \text{ atm}}{2} = 0,800 \text{ atm}$$

La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

	CH_4	H_2O	CO	H_2
p_{inicial}	0,800	0,800	—	—
$p_{\text{transformado}}$	p	p	—	—
p_{formado}	—	—	p	$3p$
$p_{\text{equilibrio}}$	$0,800 - p$	$0,800 - p$	p	$3p$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p :

$$28,6 = \frac{p \cdot (3p)^3}{(0,800 - p)^2} \rightarrow 28,6 = \frac{27 p^4}{(0,800 - p)^2}$$

Sacando raíz cuadrada, esta expresión se simplifica y se obtiene la presión correspondiente a la cantidad de CH_4 que se convierte en H_2 :

$$1,03 = \frac{p^2}{0,800 - p} \rightarrow p = 0,528 \text{ atm}$$

La conversión de CH_4 expresada como porcentaje es:

$$\xi = \frac{0,528 \text{ atm (convertido)}}{0,800 \text{ atm (inicial)}} \cdot 100 = 66,0 \%$$

c) De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales la presión total de la mezcla en equilibrio es:

$$p_{\text{total}} = p_{\text{CH}_4} + p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}} + p_{\text{H}_2}$$

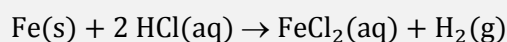
Sustituyendo los valores obtenidos en la tabla:

$$p_{\text{total}} = (0,800 - p) + (0,800 - p) + p + 3p = (1,60 + 2p) \text{ atm}$$

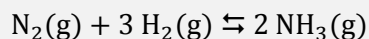
El valor de la presión de la mezcla en equilibrio es

$$p_{\text{total}} = (1,60 + 2 \cdot 0,528) \text{ atm} = 2,66 \text{ atm}$$

4.143. Se tratan 22,36 g de hierro puro con 2,00 L de una disolución acuosa de ácido clorhídrico, HCl, 0,300 M, produciéndose la reacción:



El hidrógeno producido se introduce en un recipiente de 2,00 L que contiene 0,200 moles de amoníaco, $\text{NH}_3(\text{g})$, y 0,100 moles de nitrógeno, $\text{N}_2(\text{g})$. Se calienta la mezcla gaseosa hasta 400 °C, estableciéndose el equilibrio:



con una $\Delta H^\circ = -45,98 \text{ kJ mol}^{-1}$, alcanzándose una presión total en el equilibrio de 20,0 atm. Calcule:

- Las constantes K_c y K_p para el equilibrio citado a 400 °C.
- La presión parcial de cada gas en el equilibrio.
- Si las condiciones reales en el proceso industrial son de 500 °C, una presión de 300 atm, un catalizador de óxidos metálicos y extrayendo el amoníaco producido. Justifique la elección de estas condiciones experimentales.

(Asturias 2017)

a) Al disponer de cantidades de los dos reactivos alguno estará en exceso, por lo que se debe determinar cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad de cada reactivo es:

$$\left. \begin{array}{l} 22,36 \text{ g Fe} \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}}{55,8 \text{ g Fe}} = 0,400 \text{ mol Fe} \\ 2,00 \text{ L HCl } 0,300 \text{ M} \cdot \frac{0,300 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L HCl } 0,300 \text{ M}} = 0,600 \text{ mol HCl} \end{array} \right\} \rightarrow \frac{0,600 \text{ mol HCl}}{0,400 \text{ mol Fe}} = 1,50$$

como la relación molar es menor que 2 quiere decir que queda Fe sin reaccionar por lo que el **HCl es el reactivo limitante** que determina la cantidad de H_2 que se obtiene.

Relacionando Fe con H_2 :

$$0,600 \text{ mol HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ mol HCl}} = 0,300 \text{ mol H}_2$$

Como existen cantidades de todas las especies y se desconoce el valor de la constante de equilibrio es preciso determinar el sentido en el que se desplaza el equilibrio al añadir H_2 a la mezcla gaseosa. Esto se puede hacer a partir de la presión inicial de la mezcla gaseosa.

Considerando comportamiento ideal, la presión ejercida por la mezcla gaseosa es:

$$p = \frac{(0,200 + 0,100 + 0,300) \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (400 + 273,15) \text{ K}}{2,00 \text{ L}} = 16,6 \text{ atm}$$

Como la presión de equilibrio es de 20,0 atm, esto nos indica que el proceso ha aumentado el número de moles iniciales por lo que se ha desplazado hacia la izquierda.

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	N ₂	H ₂	NH ₃
<i>n</i> _{inicial}	0,100	0,300	0,200
<i>n</i> _{transformado}	—	—	2 <i>x</i>
<i>n</i> _{formado}	<i>x</i>	3 <i>x</i>	—
<i>n</i> _{equilibrio}	0,100 + <i>x</i>	0,300 + 3 <i>x</i>	0,200 - 2 <i>x</i>
<i>n</i> _{total}	(0,100 + <i>x</i>) + (0,300 + 3 <i>x</i>) + (0,200 - 2 <i>x</i>) = (0,600 + 2 <i>x</i>)		

A partir de la presión de la mezcla en equilibrio se obtiene la cantidad que se ha transformado. Considerando comportamiento ideal:

$$20,0 \text{ atm} = \frac{(0,600 + 2x) \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (20 + 273,15) \text{ K}}{2,00 \text{ L}}$$

Se obtiene, $x = 0,0624 \text{ mol}$.

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{\left(\frac{0,200 - 2 \cdot 0,0624}{2,00}\right)^2}{\left(\frac{0,100 + 0,0624}{2,00}\right) \cdot \left(\frac{0,300 + 3 \cdot 0,0624}{2,00}\right)^3} = 1,20$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

siendo, $\Delta\nu = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 4 = -2$

Se obtiene, $K_p = K_c (RT)^{-2}$

El valor de la constante K_p a 400 °C es:

$$K_p = 1,20 \cdot [0,082 \cdot (400 + 273,15)]^{-2} = 3,94 \cdot 10^{-4}$$

b) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{(0,200 - 2 \cdot 0,0624) \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (400 + 273,15) \text{ K}}{2,00 \text{ L}} = 2,08 \text{ atm}$$

$$p_{\text{N}_2} = \frac{(0,100 + 0,0624) \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (400 + 273,15) \text{ K}}{2,00 \text{ L}} = 4,48 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2} = \frac{(0,300 + 3 \cdot 0,0624) \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (400 + 273,15) \text{ K}}{2,00 \text{ L}} = 13,5 \text{ atm}$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

- Presión elevada (300 atm). Puesto que la reacción transcurre con disminución del número total de moles, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, **a una presión alta el equilibrio se desplaza hacia donde haya menor número de moles** ya que este desplazamiento traería consigo una disminución de la presión. El uso de una presión elevada **favorece la formación de amoníaco**.
- Temperatura elevada (500 °C). La reacción es exotérmica luego, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, una temperatura elevada desplazaría el equilibrio hacia la izquierda, luego no sería coherente. **El uso de esta temperatura elevada será debido a aspectos cinéticos** ya que **a baja temperatura la reacción será tan lenta que no se producirá apenas amoníaco** en un tiempo apreciable (a 25 °C la conversión es prácticamente cero).
- Uso de un catalizador. Favorecerá la cinética del proceso al **producirse la reacción por otro mecanismo distinto con menor energía de activación**.
- Extracción del amoníaco producido. **Al disminuir la cantidad de amoníaco**, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio **se desplazará hacia la derecha para reponer el amoníaco extraído**.