

Comentario general: en mayo 2016 actualizo los apuntes de equilibrio para dejar claro que las constantes de equilibrio,  $K_c$  y  $K_p$  sí tienen unidades. Hasta ese momento no las indicaba, y de hecho en las soluciones oficiales de PAU de Madrid no se indican. Es un tema sobre el que hay cierta confusión, recomiendo ver:

- ¿Tiene(n) unidades la(s) constante(s) de equilibrio? An. Quím. 2013, 109(1), 34–37 Ana Quílez-Díaz y Juan Quílez-Pardo

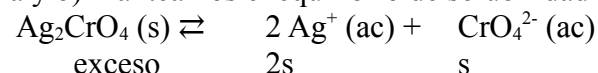
- IUPAC. Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry Third Edition, 2.11 CHEMICAL THERMODYNAMICS [http://www.iupac.org/fileadmin/user\\_upload/publications/e-resources/ONLINE-IUPAC-GB3-2ndPrinting-Online-Sep2012.pdf#page=73](http://www.iupac.org/fileadmin/user_upload/publications/e-resources/ONLINE-IUPAC-GB3-2ndPrinting-Online-Sep2012.pdf#page=73)

A partir de mayo 2016 iré contemplándolo: mi idea es poner las constantes inicialmente sin unidades (como hacen las soluciones de PAU oficiales de Madrid), y luego indicar que sí las tiene pero al no ponerlas se asume que se están indicando las del Sistema Internacional, aclarando cuales son en cada caso.

### 2019-Modelo

#### Pregunta A2.

a y b) Planteamos el equilibrio de solubilidad indicando los estados de cada especie



$$\frac{0,00435 \text{ g } \text{Ag}_2\text{CrO}_4}{0,1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{Ag}_2\text{CrO}_4}{2 \cdot 108 + 52 + 4 \cdot 16 \text{ g } \text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 1,35 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_s = (2s)^2 \cdot s = 4s^3 \Rightarrow s = 4 \cdot (1,35 \cdot 10^{-4})^3 = 9,84 \cdot 10^{-12} \quad (\text{realmente las unidades serían } \text{M}^3)$$

c) Sí se formará precipitado de cromato de plata, ya que el cociente de reacción es mayor que la constante de equilibrio.

20 mL de cromato de sodio 0,8 M, que es soluble, aporta  $0,02 \cdot 0,8 = 0,016$  mol iones cromato

300 mL de nitrato de plata 0,5 M, que es soluble, aporta  $0,3 \cdot 0,5 = 0,15$  mol iones plata

Considerando volúmenes aditivos, el volumen total son 0,32 L

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,016 / 0,32 = 0,05 \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+] = 0,15 / 0,32 = 0,47 \text{ M}$$

$$\text{El cociente de reacción } Q = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 0,47^2 \cdot 0,05 = 1,1 \cdot 10^{-2} > 9,8 \cdot 10^{-12}$$

#### Pregunta B3.

a) Planteamos la ecuación de velocidad de manera general  $v = k \cdot [\text{A}]^\alpha \cdot [\text{B}]^\beta$  (1)

Enunciado indica que si se duplica [A] manteniendo constante [B] la velocidad se duplica, por lo que podemos plantear  $2v = k \cdot (2[\text{A}])^\alpha \cdot [\text{B}]^\beta$  (2).

Dividiendo (2)/(1) llegamos a que  $2 = 2^\alpha$ , luego  $\alpha = 1$ .

Enunciado indica que si se duplica [B] manteniendo constante [A] la velocidad se multiplica por 4, por lo que podemos plantear  $4v = k \cdot [\text{A}]^\alpha \cdot (2[\text{B}])^\beta$  (3).

Dividiendo (3)/(1) llegamos a que  $4 = 2^\beta$ , luego  $\beta = 2$ .

La ecuación de velocidad es  $v = k[\text{A}] \cdot [\text{B}]^2$

b) Sí puede ser elemental al los órdenes parciales iguales a los coeficientes estequiométricos.

c) Dado que la velocidad tiene unidades de  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  y la concentración  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , se puede ver que las unidades de la constante de velocidad  $k$  es de  $\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

d) La presencia de un catalizador modifica la energía de activación por lo que modifica la velocidad de la reacción; un catalizador positivo disminuye la energía de activación y aumenta la velocidad.

#### Pregunta B5.

a) Planteamos el equilibrio de disociación con moles y grado de disociación



$$\text{Inicial} \quad n_0 \quad 0 \quad 0$$

$$\text{Equilibrio} \quad n_0(1-\alpha) \quad n_0 \cdot \alpha \quad n_0 \cdot \alpha$$

$$\text{El número total de moles en el equilibrio es } n_T = n_0(1-\alpha) + n_0 \cdot \alpha + n_0 \cdot \alpha = n_0(1+\alpha)$$

$$\text{Como } \alpha = 0,292, n_T = n_0(1+0,292) = 1,292 \cdot n_0.$$

$$P_{AsCl_5} = \frac{n_0 \cdot (1 - \alpha)}{n_0(1 + \alpha)} \cdot P_T = \frac{1 - 0,292}{1,292} \cdot 1 = 0,55 \text{ atm}$$

$$P_{AsCl_3} = P_{Cl_2} = \frac{n_0 \cdot \alpha}{n_0(1 + \alpha)} \cdot P_T = \frac{0,292}{1,292} \cdot 1 = 0,23 \text{ atm}$$

$$b) K_p = \frac{P_{AsCl_3} \cdot P_{Cl_2}}{P_{AsCl_5}} = \frac{0,23^2}{0,55} = 0,096$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_c = \frac{K_p}{(RT)^{(\Delta n)}} = \frac{0,096}{(0,082 \cdot (273 + 182))} = 2,6 \cdot 10^{-3}$$

c) Como tenemos presiones parciales, usando la ley de los gases ideales y despejando de ella la concentración:  $P_i V_T = n_i RT \rightarrow n_i/V = P_i/RT$

$$[AsCl_5] = \frac{0,55}{0,082 \cdot (273 + 182)} = 1,5 \cdot 10^{-2} M$$

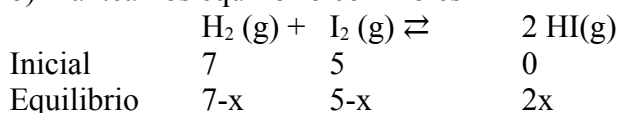
$$[AsCl_3] = [Cl_2] = \frac{0,23}{0,082 \cdot (273 + 182)} = 6,2 \cdot 10^{-3} M$$

### 2018-Julio

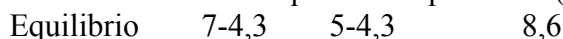
#### Pregunta A4.-

a) Al ser la reacción exotérmica ( $\Delta H < 0$  en enunciado), un aumento de temperatura según Le Châtelier hará que el equilibrio se desplace hacia donde absorba calor, en este caso hacia reactivos.

b) Planteamos equilibrio con moles



Se nos da como dato que en el equilibrio  $n(HI) = 2x = 8,6$  mol, luego  $x = 4,3$  mol



$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{\left(\frac{8,6}{20}\right)^2}{\frac{20}{20} \cdot \frac{20}{20}} = 39,1$$

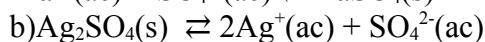
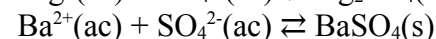
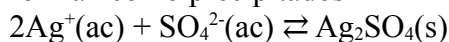
$$n_T = 7 - 4,3 + 5 - 4,3 + 8,6 = 12 \text{ mol}$$

$$c) P_T = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} = \frac{12 \cdot 0,082 \cdot (273 + 350)}{20} = 30,65 \text{ atm}$$

$$P_{H_2} = \frac{(7 - 4,3)}{12} \cdot 30,65 = 6,9 \text{ atm}$$

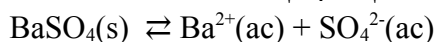
#### Pregunta B3.-

a) El nitrato de plata y el nitrato de bario son solubles y se disocian en sus iones, pero según los datos de productos de solubilidad proporcionados, el sulfato de plata y de bario no son solubles y se forman como precipitados



$$\text{exceso} \quad \quad \quad 2s \quad \quad \quad s$$

$$K_s = (2s)^2 \cdot s = 4 \cdot s^3; \quad s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{4}} = 1,6 \cdot 10^{-2} M \quad 1,6 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{L} \cdot \frac{2 \cdot 108 + 32 + 4 \cdot 16 g}{1 \text{ mol}} = 5,0 g/L$$



$$K_s = s \cdot s = s^2; \quad s = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad 1,0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \frac{137+32+4 \cdot 16 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$$

c) El sulfato de potasio es una sal soluble que se disocia en sus iones, por lo que aumenta la concentración de ion sulfato  $\text{SO}_4^{2-}$ , lo que desplaza los equilibrios de solubilidad hacia la izquierda y disminuye la solubilidad (efecto de ion común).

### **2018-Junio-coincidentes**

#### **Pregunta A3.-**

a) La velocidad de reacción  $2 \text{ NO (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{ NO}_2 \text{ (g)}$  en función de cada especie es (positiva en sentido directo, desaparición)

$$v = \frac{-1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{-d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$$

b) Como enunciado indica que es una reacción elemental, los órdenes parciales coinciden con los coeficientes estequiométricos,  $v = k[\text{A}] \cdot [\text{B}]^2$

El orden total de reacción es  $1+2=3$ .

$$c) \quad 0,024 = k \cdot 0,1 \cdot (0,1)^3 \Rightarrow k = \frac{0,024}{0,1^3} = 0,24 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Dado que la velocidad tiene unidades de  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  y la concentración  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , se puede ver que las unidades de la constante de velocidad  $k$  es de  $\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

### **2018-Junio-Coincidentes**

#### **Pregunta A5.-**

a) Podemos plantear el equilibrio con presiones al ser volumen constante en recipiente cerrado y ser moles proporcionales la presión.

	$2\text{HI (g)} \rightleftharpoons$	$\text{I}_2\text{(g)} +$	$\text{H}_2\text{(g)}$
Inicial	0,7	0,02	0,02
Equilibrio	$0,7-2x$	$0,02+x$	$0,02+x$

Se nos da como dato que la presión parcial en el equilibrio de HI es 0,64 atm, luego  $0,7-2x=0,64$  implica que  $x=0,03$  atm, y las presiones parciales en el equilibrio de  $\text{I}_2$  e  $\text{H}_2$  son  $0,02+0,03=0,05$  atm

$$K_p = \frac{P_{\text{I}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{HI}}^2} = \frac{0,05^2}{0,64^2} = 6,1 \cdot 10^{-3}$$

b)  $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$  Al ser el número de moles de gas en reactivos y productos el mismo,  $K_p$  y  $K_c$  coinciden numéricamente.

c) Para cada experimento podemos hallar el cociente de reacción y compararlo con la constante de equilibrio para ver cómo evolucionará la reacción (no se indica explícitamente pero asumimos que los tres experimentos se realizan a 700 K que es a la temperatura a la que hemos calculado los valores de las constantes). Como se dan datos de moles, podemos dividir por el volumen dado de 10 L para tener concentraciones y comparar con  $K_c$ , pero podemos comprobar que no es necesario usar el volumen (tampoco se ha utilizado en apartado a ni en b)

$$Q = \frac{[\text{I}_2][\text{H}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{\frac{n_{\text{I}_2}}{V} \frac{n_{\text{H}_2}}{V}}{\frac{n_{\text{HI}}^2}{V^2}} = \frac{n_{\text{I}_2} n_{\text{H}_2}}{n_{\text{HI}}^2}$$

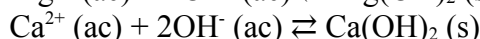
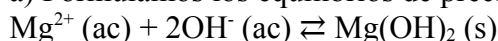
Experimento 1  $Q_1 = \frac{0,1^2}{1^2} = 10^{-2} > K_c$  Se desplazará hacia HI (aumentar denominador)

Experimento 2  $Q_2 = \frac{0,1^2}{10^2} = 10^{-4} < K_c$  Se desplazará hacia  $\text{I}_2$  e  $\text{H}_2$  (aumentar numerador)

Experimento 3  $Q_3 = \frac{0,078^2}{1^2} = 6,084 \cdot 10^{-3} < K_c$  Se desplazará hacia  $\text{I}_2$  e  $\text{H}_2$  (aumentar numerador)

### Pregunta B4.-

a) Formulamos los equilibrios de precipitación



b) Al añadir KOH, que es una sal muy soluble, se disocia en  $\text{K}^{+}$  y  $\text{OH}^{-}$ , lo que aumenta la concentración de  $\text{OH}^{-}$  y desplaza los equilibrios de precipitación anteriores hacia la derecha. Según los datos el producto de solubilidad de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  es  $5 \cdot 10^{-11}$ , menor que el de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $1,1 \cdot 10^{-6}$ , luego precipitará primero el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y eso disminuirá la concentración de Mg.

Dado que se dan valores numéricos, realizamos cálculos de los valores máximos de  $[\text{OH}^{-}]$  que permiten que no haya precipitación, y se ve que es menor para

$$K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^{-}]^2 \rightarrow 5 \cdot 10^{-11} = 0,001 \cdot [\text{OH}^{-}]^2 \rightarrow [\text{OH}^{-}] = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-11}}{0,001}} = 2,23 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^{-}]^2 \rightarrow 1,1 \cdot 10^{-6} = 0,001 \cdot [\text{OH}^{-}]^2 \rightarrow [\text{OH}^{-}] = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-6}}{0,001}} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

c) De forma cualitativa, añadir a la disolución HCl, que es un ácido fuerte y se disocia completamente, supone que se reduce el número de  $\text{OH}^{-}$  ya que haya  $\text{H}^{+}$  que se neutralizan con  $\text{OH}^{-}$ , por que se forma  $\text{H}_2\text{O}$ . Eso desplaza los equilibrios de solubilidad (la inversa de los equilibrios de precipitación del apartado a) hacia la derecha (hacia los iones disociados) oponiéndose según Le Châtelier a la disminución de  $\text{OH}^{-}$ , aumentando la solubilidad (es la idea de “efecto salino”).

### 2018-Junio

#### Pregunta A4.-

a) Planteamos el equilibrio con moles (desconocemos valor inicial) y con grado de disociación, asumimos volumen constante.



$$\text{Inicial} \quad n_0 \quad 0 \quad 0$$

$$\text{Equilibrio} \quad n_0(1-\alpha) \quad n_0 \cdot \alpha \quad n_0 \cdot 1/2 \alpha$$

El número de moles total en el equilibrio es  $n_T = n_0(1-\alpha + \alpha + 0,5\alpha) = n_0(1+0,5\alpha)$

Numéricamente  $\alpha = 0,65 = 65\% \rightarrow n_T = n_0(1+0,5 \cdot 0,65) = 1,325 \cdot n_0$

Calculamos las fracciones molares como paso intermedio a las presiones parciales

$$\chi_{\text{AB}_3} = \frac{n_0 \cdot (1-\alpha)}{n_0 \cdot (1+0,5 \cdot \alpha)} = \frac{0,35}{1,325} \quad \chi_{\text{AB}_2} = \frac{n_0 \cdot \alpha}{n_0 \cdot (1+0,5 \cdot \alpha)} = \frac{0,65}{1,325} \quad \chi_{\text{B}_2} = \frac{n_0 \cdot 0,5 \cdot \alpha}{n_0 \cdot (1+0,5 \cdot \alpha)} = \frac{0,5 \cdot 0,65}{1,325}$$

Las presiones parciales de cada gas en el equilibrio que se piden son:

$$P_{\text{AB}_3} = \chi_{\text{AB}_3} \cdot P_{\text{total}} = \frac{0,35}{1,325} \cdot 0,25 = 0,0660 \text{ atm}$$

$$P_{\text{AB}_2} = \chi_{\text{AB}_2} \cdot P_{\text{total}} = \frac{0,65}{1,325} \cdot 0,25 = 0,123 \text{ atm}$$

$$P_{\text{B}_2} = \chi_{\text{B}_2} \cdot P_{\text{total}} = \frac{0,5 \cdot 0,65}{1,325} \cdot 0,25 = 0,0613 \text{ atm}$$

También  $P_{\text{B}_2} = P_{\text{total}} - P_{\text{AB}_3} - P_{\text{AB}_2} = 0,25 - 0,0660 - 0,123 = 0,061 \text{ atm}$

$$\text{b) ) } K_p = \frac{P_{\text{AB}_2} \cdot P_{\text{B}_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{\text{AB}_3}} = \frac{0,123 \cdot 0,0613^{\frac{1}{2}}}{0,0660} = 0,461 \text{ atm}^{\frac{1}{2}}$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_c = \frac{K_p}{(RT)^{(1,5-1)}} = \frac{0,461}{(0,082 \cdot (273+25))^{0,5}} = 0,0933 \text{ M}^{\frac{1}{2}}$$

#### Pregunta B2.-

a) La velocidad de reacción en función de cada especie es (positiva en sentido directo, desaparición)

$$v = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{d[\text{D}]}{dt}$$

La velocidad de desaparición de reactivo B es la misma que la velocidad de desaparición de reactivo A, ya que ambas miden variación de concentración (mol/L) por unidad de tiempo; es igual entre distintos reactivos y productos porque se tienen en cuenta los coeficientes estequiométricos. Si se plantea velocidad de desaparición como  $d[A]/dt$  y  $d[B]/dt$  sí serían diferentes, y la velocidad de desaparición de A sería 3 veces mayor que la de desaparición de B, no doble.

b) La ecuación de velocidad es  $v=k[A][B]^2$  por ser orden 1 respecto de A y orden 2 respecto de B. Dado que la velocidad tiene unidades de  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  y la concentración  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , se puede ver que las unidades de la constante de velocidad k es de  $\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ .

c) Si la energía de activación en sentido directo son 35 kJ y en sentido inverso son 62 kJ, se puede plantear que la energía del complejo activado es (se podría representar un diagrama de energía)

$$E_{\text{reactivos}} + E_{\text{a directa}} = E_{\text{productos}} + E_{\text{a inversa}}$$

lo que nos permite plantear la variación de energía en la reacción

$$E_{\text{productos}} - E_{\text{reactivos}} = E_{\text{a directa}} - E_{\text{a inversa}} = 35 - 62 = -27 \text{ kJ, negativa, luego es exotérmica}$$

d) Se pide cómo afecta a la velocidad de reacción definida por  $v=k[A][B]^2$ , no al equilibrio.

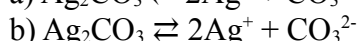
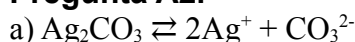
Posible variación k: según la ecuación de Arrhenius  $k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$  si la temperatura es constante no varía la constante de velocidad.

Posible variación [A] y [B]: un aumento de volumen a temperatura constante supone una disminución de presión, y por lo tanto de concentración de todas las especies, por lo que disminuirá [A] y [B], y por lo tanto la velocidad de reacción.

Cualitativamente al aumentar el volumen a temperatura constante habrá menos choques efectivos entre reactivos y menor velocidad de reacción.

### 2018-Modelo

#### Pregunta A2.-



exceso            2s    s

$$[\text{Ag}^+] = 2s = 2 \cdot 0,0318 = 0,0636 \text{ g/L.}$$

$$\text{Masa molar } \text{Ag}_2\text{CO}_3 = 107,9 \cdot 2 + 12 + 3 \cdot 16 = 275,8 \text{ g/mol } \text{Ag}_2\text{CO}_3$$

$$[\text{Ag}^+] = 0,0636 / 275,8 = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

c)  $K_s (\text{Ag}_2\text{CO}_3) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = (2s)^2 \cdot s = 4s^3 = 4 \cdot (0,0318 / 275,8)^3 = 6,13 \cdot 10^{-12}$

d) Si añadimos una sustancia iónica soluble que aporte un ion común a los de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  que son  $\text{Ag}^+$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ , estaremos añadiendo productos al equilibrio de solubilidad, por lo que según Châtelier el equilibrio se desplazará hacia reactivos para oponerse a ese aumento de productos, y la solubilidad de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  disminuirá.

#### Pregunta B2.-

a)  $v = k[A]^2 \cdot [B]$

b) Orden 2 respecto a A, orden 1 respecto a B. El orden total es 3

Las unidades de velocidad son concentración/tiempo, por lo que despejando k sus unidades serán  $\text{concentración/tiempo} \cdot (1/\text{concentración}^3) = 1/(\text{tiempo} \cdot \text{concentración}^2)$

$$\text{En el caso de manejar molaridad y segundos, } k = 1/(\text{M}^2 \cdot \text{s}) = \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

c) Como enunciado indica que es una reacción elemental, la molecularidad coincide con el orden total de la reacción, que es 3.

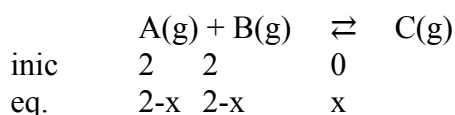
d) Si la temperatura aumenta también lo hace la constante cinética según la ecuación de Arrhenius

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}, \text{ y por lo tanto aumenta la velocidad de la reacción.}$$

#### Pregunta B4.-

a)  $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_c = \frac{K_p}{(RT)^{1-2}} = K_p \cdot RT = 0,42 \cdot 0,082 \cdot (273 + 600) = 30,1 \text{ M}^{-1}$

b) Planteamos el equilibrio con moles



$$K_c = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]} = \frac{\frac{x}{20}}{\frac{(2-x)}{20} \cdot \frac{(2-x)}{20}} \Rightarrow 30,1 \cdot (2-x)^2 = 20 \cdot x \Rightarrow 30,1x^2 - 120,4x + 120,4 = 20x$$

$$30,1x^2 - 140,4x + 120,4 = 0 \Rightarrow x = \frac{140,4 \pm \sqrt{140,4^2 - 4 \cdot 30,1 \cdot 120,4}}{2 \cdot 30,1} = \frac{1,13253}{3,53192}$$

Las concentraciones en equilibrio son

$$[A]=[B]=(2-1,13253)/20=0,0433735 \approx 0,043 \text{ M}$$

$$[C]=1,13253/20=0,0566265 \approx 0,057 \text{ M}$$

$$c) P(A)=P(B)=n_A \cdot R \cdot T/V=(2-1,13253) \cdot 0,082 \cdot (273+600)/20=3,1049 \approx 3,10 \text{ atm}$$

$$P(C)=n_C \cdot R \cdot T/V=1,13253 \cdot 0,082 \cdot (273+600)/20=4,0537 \approx 4,05 \text{ atm}$$

d) Según le Châtelier el sistema se opondrá al aumento de la presión, por lo que se desplazará hacia donde hay menor número de moles gaseosos, que es hacia productos (hacia C).

### **2017-Septiembre-coincidentes**

#### **Pregunta A3.-**

a) Dada la ecuación cinética, el orden parcial respecto de A es 2, y el orden parcial de B es 0. Dado que no coinciden órdenes parciales y coeficientes estequiométricos, no es una reacción elemental.

b) Las unidades de velocidad son concentración/tiempo, por lo que despejando k sus unidades serán concentración/tiempo  $\cdot (1/\text{concentración}^2) = 1/(\text{tiempo} \cdot \text{concentración})$

En el caso de manejar molaridad y segundos,  $k=1/(\text{M} \cdot \text{s}) = \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

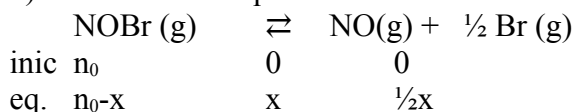
c) Dado que el orden de reacción respecto a B es 0, modificar la concentración de B no afecta a la velocidad de reacción.

d) Si la temperatura disminuye también lo hace la constante cinética según la ecuación de Arrhenius

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}, \text{ y por lo tanto disminuye la velocidad de la reacción.}$$

#### **Pregunta A5.-**

b) Planteamos el equilibrio con moles



El número total de moles en el equilibrio es  $n_T = n_0 - x + x + 0,5x = n_0 + 0,5x$

Enunciado nos indica  $x=0,0136 \text{ mol gas}$

Con la ecuación de los gases ideales para el equilibrio y presión total

$$PV = n_T RT \rightarrow n_T = 0,5 \cdot 2 / (0,082 \cdot (273+25)) \rightarrow n_T = 0,0409 \text{ mol gas}$$

$$n_0 = n_T - 0,5x = 0,0409 - 0,5 \cdot 0,0136 = 0,0341 \text{ mol gas}$$

$$[\text{NOBr}] = n_0/V = 0,0341/2 = 0,0171 \text{ M}$$

$$c) K_c = \frac{[\text{NO}][\text{Br}]^{\frac{1}{2}}}{[\text{NOBr}]} = \frac{\frac{0,0136}{2} \cdot \left(0,5 \cdot \frac{0,0136}{2}\right)^{\frac{1}{2}}}{\frac{0,0341 - 0,0136}{2}} \approx 3,87 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{\frac{1}{2}}$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = 3,87 \cdot 10^{-2} \cdot (0,082 \cdot (273+25))^{(1,5-1)} = 1,91 \cdot 10^{-1} \text{ atm}^{\frac{1}{2}}$$

#### **Pregunta B2.-**

a) Verdadera. Al ser la reacción exotérmica, una disminución de temperatura según Le Châtelier hará que el equilibrio se desplace hacia donde desprenda calor, en este caso hacia productos, que favorece la síntesis de obtención de  $\text{NH}_3$ .

b) Falso. Según Le Châtelier una disminución de presión hará que el equilibrio se desplace hacia

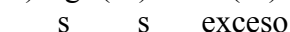
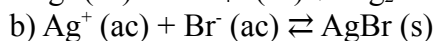
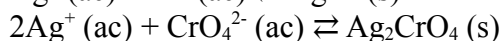
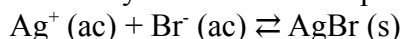
donde hay menor mayor de moles gaseosos, que en este caso es hacia reactivos.

c) Falso. A medida que se forma amoniaco disminuye el número de moles gaseosos (por cada 2 mol NH<sub>3</sub> gas formado se consumen 4 mol de gases en reactivos (1 N<sub>2</sub> y 3 H<sub>2</sub>), por lo que la presión disminuye si el volumen del reactor es constante.

d) Verdadero. Si aumenta la presión parcial de nitrógeno a temperatura constante el equilibrio se desplazará hacia productos.

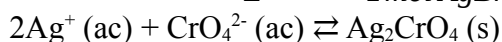
#### Pregunta B4.-

a) El bromuro de potasio (KBr), el cromato de sodio (Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>), y el nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>) son solubles y se disocian en sus iones, pero según los datos de productos de solubilidad proporcionados, se pueden combinar en bromuro de plata y cromato de plata que son muy poco solubles y se forman como precipitados. Formulamos los equilibrios de precipitación que se piden



$$K_s(\text{AgBr}) = s \cdot s = 5,0 \cdot 10^{-13} \rightarrow s \approx 7,1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$s = 7,1 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol AgBr}}{\text{L}} \cdot \frac{108 + 80 \text{ g AgBr}}{1 \text{ mol AgBr}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$



$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = (2s)^2 \cdot s = 1,9 \cdot 10^{-12} \rightarrow s^3 = 1,9 \cdot 10^{-12} / 4 = 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$s = 7,8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol Ag}_2\text{CrO}_4}{\text{L}} \cdot \frac{2 \cdot 108 + 52 + 4 \cdot 16 \text{ g Ag}_2\text{CrO}_4}{1 \text{ mol Ag}_2\text{CrO}_4} = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

c) Se podría añadir una disolución de una sal muy soluble que aportase un ion común a los de las sales, de modo que se aumentan reactivos en los equilibrios de precipitación de apartado a) y equilibrios se desplaza hacia productos de precipitación (más precipitado, menos disuelto), por lo que disminuye la solubilidad. Enunciado pide “para ambas sales” lo que es posible con una única sustancia si aporta iones Ag<sup>+</sup>. Como indica “qué tipo de disolución” también se podría plantear añadir ser una disolución que combinase iones Br<sup>-</sup> o CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Por ejemplo se podría añadir una disolución de AgBr (soluble) que aportaría iones Ag<sup>+</sup> y Br<sup>-</sup>.

#### 2017-Septiembre

#### Pregunta A3.-

a) Como enunciado indica que es una reacción elemental, los órdenes parciales coinciden con los coeficientes estequiométricos,  $v = k[\text{A}] \cdot [\text{B}]^2$

El orden total de reacción es 1+2=3.

b) La velocidad tiene unidades de concentración/tiempo, por lo que para que sea consistente

$$k = (\text{concentración/tiempo}) / \text{concentración}^3 = 1 / (\text{concentración}^2 \cdot \text{tiempo})$$

Si tomamos concentración en mol/L y tiempo en s, las unidades de k son L<sup>2</sup>/(mol<sup>2</sup>·s)

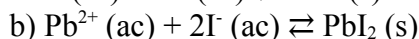
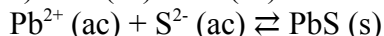
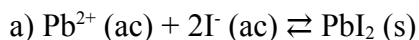
c) Si la temperatura disminuye también lo hace la constante cinética según la ecuación de Arrhenius

$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$ , y por lo tanto disminuye la velocidad de la reacción. (Se pregunta por variación de velocidad de reacción, no del equilibrio; la indicación del enunciado “a volumen constante” no es relevante). Se podría razonar también con número de choques asociado a teoría cinética de los gases.

d) Según le Châtelier el sistema se opondrá al aumento de la presión, por lo que se desplazaría hacia donde hay menor número de moles gaseosos, pero como coinciden no tiene efecto en equilibrio y cantidades de reactivos.

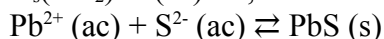
En caso de eliminar C, que es un producto, el sistema se desplazaría hacia productos, y disminuirían las cantidades de reactivos.

#### Pregunta A4.-



s      2s    exceso

$$K_s(\text{PbI}_2) = s \cdot (2s)^2 = 1,0 \cdot 10^{-8} \rightarrow s^3 = 1,0 \cdot 10^{-8} / 4 \rightarrow s = 0,001357 \approx 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$



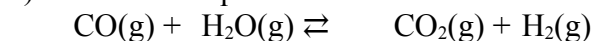
s      s      exceso

$$K_s(\text{PbS}) = s \cdot s = 4,0 \cdot 10^{-29} \rightarrow s = 6,3 \cdot 10^{-15} \text{ M}$$

c) Asumimos que el nitrato de plomo (II) es totalmente soluble (no se aporta dato de constante de solubilidad) y se disocia completamente en sus iones. Eso aportará iones  $\text{Pb}^{2+}$  a la disolución, lo que según Le Châtelier desplazará el equilibrio de solubilidad de forma que PbS esté menos disociado.

#### Pregunta B4.-

a) Planteamos equilibrio con moles



Inic 2            2            0            0

Equ. 2-x        2-x        x            x

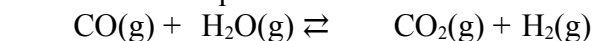
$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{(2-x)}{V} \cdot \frac{(2-x)}{V}} = 5 \Rightarrow \left(\frac{x}{2-x}\right)^2 = 5 \Rightarrow x = \sqrt{5}(2-x) \Rightarrow x = \frac{2\sqrt{5}}{1+\sqrt{5}} = 1,38$$

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{H}_2) = 1,38 \text{ mol gas}$$

$$n(\text{CO}) = n(\text{H}_2\text{O}) = 2 - 1,38 = 0,62 \text{ mol gas}$$

b) Si se añade  $\text{H}_2$  al equilibrio, como es un producto, según Le Châtelier el equilibrio se desplaza opiniéndose a ese aumento de productos, por lo que se desplaza hacia reactivos.

Planteamos el equilibrio con moles



Inic 0,62        0,62        1,38        1,38+1

Equ. 0,62+y        0,62+y        1,38-y        2,38-y

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\frac{1,38-y}{V} \cdot \frac{2,38-y}{V}}{\frac{(0,62+y)}{V} \cdot \frac{(0,62+y)}{V}} = 5 \Rightarrow (1,38-y)(2,38-y) = 5(0,62+y)^2$$

$$-4y^2 - 9,96y + 1,3624 = 0 \Rightarrow y = \frac{0,13}{-2,62}$$

En nuevo equilibrio se valida que aumentan moles de reactivo y disminuyen productos respecto equilibrio anterior

$$n(\text{CO}_2) = 1,38 - 0,13 = 1,25 \text{ mol gas}$$

$$n(\text{H}_2) = 2,38 - 0,13 = 2,25 \text{ mol gas}$$

$$n(\text{CO}) = n(\text{H}_2\text{O}) = 0,62 + 0,13 = 0,75 \text{ mol gas}$$

c) Al ser la reacción exotérmica, una disminución de temperatura según Le Châtelier hará que el equilibrio se desplace hacia donde desprenda calor, en este caso hacia productos.

Un catalizador no altera el equilibrio, solamente afecta a la velocidad del equilibrio

#### 2017-Junio-coincidentes

##### Pregunta A3.-

a) Falso. Para ser una reacción elemental debe ocurrir en un único paso o etapa, las moléculas reaccionantes interaccionan a la vez en el espacio y el tiempo llevando al producto mediante un único estado de transición. Para que ocurriera en este caso tendrían que coincidir 5 moléculas (3 de A y 2 de B), lo que no es posible (trimoleculares ya son poco frecuentes). Además en las reacciones elementales la molecularidad es la suma de los coeficientes estequiométricos de los reactivos y es igual al orden de reacción, pero en este caso la ley de velocidad nos indica que el orden de reacción



es 1.

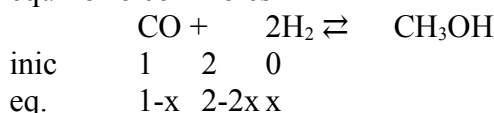
b) Falso (enunciado algo confuso). Aunque por cada 3 moléculas de A reaccionan 2 de B y se consume mayor número de moléculas de A que de B por cada molécula C formada, pero enunciado indica “velocidad” y asumimos que hace referencia a velocidad de reacción, que es igual entre distintos reactivos y productos según coeficientes:  $v = -(1/3)d[A]/dt = -(1/2)d[B]/dt$

c) Falso. Las unidades de la velocidad de reacción son concentración/tiempo, por lo que usando para concentración mol/L, y sabiendo que la reacción es de orden 1, la constante cinética tiene que tener unidades de  $s^{-1}$ .

d) Falso. Según la ecuación de Arrhenius  $k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$  la temperatura aumenta la constante cinética y por lo tanto afecta a la velocidad de reacción.

### Pregunta A5.-

a) En primer lugar ajustamos la reacción, ya que enunciado no la da ajustada. Luego planteamos el equilibrio con moles



Dado que en el equilibrio ha reaccionado el 20% del CO inicial,  $1-x=0,8$ , luego  $x=0,2$  mol

El número total de moles en el equilibrio es  $n_T = 1-x+2-2x+x = 3-2x = 3-2 \cdot 0,2 = 2,6$  mol

Utilizando la ley de los gases ideales  $PV = nRT \rightarrow V = nRT/P = 2,6 \cdot 0,082 \cdot (273+500)/250 = 0,66$  L

Las fracciones molares y las presiones parciales son

$$\chi_{\text{CO}} = \frac{0,8}{2,6} = 0,308 \Rightarrow P_{\text{CO}} = \chi_{\text{CO}} \cdot P_T = 0,308 \cdot 250 = 77 \text{ atm}$$

$$\chi_{\text{H}_2} = \frac{1,6}{2,6} = 0,615 \Rightarrow P_{\text{H}_2} = \chi_{\text{H}_2} \cdot P_T = 0,615 \cdot 250 = 154 \text{ atm}$$

$$\chi_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{0,2}{2,6} = 0,0769 \Rightarrow P_{\text{CH}_3\text{OH}} = \chi_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot P_T = 0,0769 \cdot 250 = 19 \text{ atm}$$

Comprobamos suma presiones parciales es la total  $77 + 154 + 19 = 250 \text{ atm}$

$$\text{b) } K_p = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^2} = \frac{19}{77 \cdot 154^2} = 1,04 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-2}$$

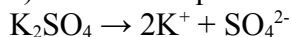
No coinciden numéricamente  $K_p$  y  $K_c$  ya que en la reacción ajustada el número de moles gaseosos de reactivos y productos no es el mismo

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_c = \frac{K_p}{(RT)^{1-3}} = K_p \cdot (RT)^2 = 1,04 \cdot 10^{-5} \cdot (0,082 \cdot (273+500))^2 = 0,0418 \text{ M}^{-2}$$

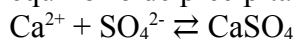
c) Si la temperatura es constante la constante de equilibrio no varía, y al aumentar el volumen la presión disminuirá y según Le Châtelier el sistema se opondrá oponiéndose a dicho aumento, por lo que se desplazará hacia donde hay mayor número de moles gaseosos, que es hacia reactivos, por lo que la concentración de metanol que es producto disminuirá.

### Pregunta B4.-

a) Asumimos que las sales indicadas inicialmente son muy solubles y se disocian completamente



Con los datos del enunciado sabemos que  $\text{CaSO}_4$  es una sal poco soluble, por lo que existe un equilibrio de precipitación que es el que se pide formular:



$$\text{b) } K_s(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = s^2 \rightarrow s = \sqrt{K_s} = \sqrt{5 \cdot 10^{-5}} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$s = 7 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol CaSO}_4}{\text{L}} \cdot \frac{40 + 32 + 16 \cdot 4 \text{ g CaSO}_4}{1 \text{ mol CaSO}_4} = 0,952 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

c) Al añadir otro sulfato que sea soluble estamos añadiendo iones sulfato  $\text{SO}_4^{2-}$  a la disolución, por

lo que según el principio de Le Châtelier estamos desplazando el equilibrio de precipitación hacia la derecha, aumentará el precipitado.

d) Según datos del enunciado es menor el producto de solubilidad de  $\text{BaSO}_4$  que de  $\text{CaSO}_4$ , por lo que precipitarán antes los iones de  $\text{Ba}^{2+}$  como  $\text{BaSO}_4$ .

### 2017-Junio

#### Pregunta A4.-

a) Si  $\Delta H > 0$  la reacción es endotérmica, por lo que aplicando Le Châtelier si aumentamos la temperatura el equilibrio se desplazará hacia donde se oponga a ese aumento, que es hacia productos lo que supone consumir energía térmica, y aumentará el rendimiento.

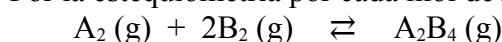
Todas las especies son gaseosas, y hay un total de 3 mol de gas en reactivos y 1 mol en productos.

Aplicando Le Châtelier si aumentamos la presión, el equilibrio se desplazará hacia donde se oponga a ese aumento, que es donde hay menor número de moles gaseosos, que es en productos, por lo que aumentará el rendimiento.

a) Planteamos el equilibrio (la reacción se da ya ajustada)

Lo podemos plantear con moles ó con fracción que reacciona: llamamos  $\alpha$  a la fracción de  $\text{A}_2$  que reacciona,  $\alpha = 0,6$

Por la estequiometría por cada mol de  $\text{A}_2$  que reacciona ( $0,5 \cdot \alpha$ ) reaccionan el doble de mol de  $\text{B}_2$



Inic 0,5            1                            0

Eq.  $0,5(1-\alpha)$     $1(1-2 \cdot 0,5 \cdot \alpha)$              $0,5\alpha$

El número de moles totales es  $n_T = 0,5(1-\alpha) + (1-\alpha) + 0,5\alpha = 1,5 - \alpha = 0,9$  mol gas

Conociendo volumen y temperatura podemos calcular presión total con ley gases ideales

$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} = \frac{0,9 \cdot 0,082 \cdot (273 + 250)}{2} = 19,30 \text{ atm}$$

Los moles en equilibrio y las fracciones molares son

$\text{A}_2$  :  $0,5(1-0,6) = 0,2$  mol, fracción molar  $0,2/0,9 = 2/9$

$\text{B}_2$  :  $1-0,6 = 0,4$  mol, fracción molar  $0,4/0,9 = 4/9$

$\text{A}_2\text{B}_4$  :  $0,5 \cdot 0,6 = 0,3$  mol, fracción molar  $0,3/0,9 = 3/9$

$$K_p = \frac{P_{\text{A}_2\text{B}_4}}{P_{\text{A}_2} \cdot P_{\text{B}_2}^2} = \frac{\chi_{\text{A}_2\text{B}_4} P}{\chi_{\text{A}_2} P \cdot \chi_{\text{B}_2}^2 P^2} = \frac{\left(\frac{3}{9}\right)}{\left(\frac{2}{9}\right) \cdot \left(\frac{4}{9}\right)^2 \cdot 19,30^2} = 2,04 \cdot 10^{-2} \text{ atm}^{-2}$$

#### Pregunta B2.-

a) Si no depende de la concentración de B, el orden respecto de B es 0.

Si la variación con la concentración de A es lineal, el orden respecto de A es 1.

El orden total es la suma de los órdenes parciales, que es 1.

b)  $v = k \cdot [\text{A}]$

c) La concentración cambia más deprisa para el reactivo B que para el A, ya que la estequiometría de la reacción indica que reacciona el doble de moles de B que de A.

d) Si se disminuye el volumen a temperatura constante, aumentan las concentraciones tanto de A como de B, por lo que aumenta la concentración de A y por la ley de velocidad aumentará la velocidad de reacción.

### 2016-Septiembre

#### Pregunta A2.-

No se indica explícitamente si el catalizador es positivo o negativo; tratamos ambas posibilidades.

Hay tres modificaciones, no sabemos en qué medida el efecto de cada uno es mayor que otro, así que consideramos falso si los tres no provocan el cambio indicado, ya que de manera general uno de ellos podría tener un efecto mayor que los otros dos.

a) Falso. El aumento de temperatura aumenta la velocidad de reacción

El cambio de presión afecta al equilibrio pero no afecta necesariamente a la velocidad de reacción;

enunciado no dice que sea elemental ni indica órdenes, luego aunque el cambio de presión se podría asociar a cambio de concentración y a velocidad pensando en  $v=k[X][Y]^2$ , no sabemos realmente los órdenes parciales, ya que no tienen por qué coincidir en general con coeficientes estequiométricos, podrían ser orden 0 y variar presión no afectar a velocidad. En caso de variar la velocidad porque al menos uno de los órdenes no es 0, disminuir la presión en principio disminuiría la velocidad, ya que según teoría cinética con menos presión habría menos choques.

El catalizador positivo aumentaría la velocidad de reacción, pero si fuese un catalizador negativo la velocidad disminuiría. Enunciado plantea un equilibrio, y en principio el catalizador afecta a la velocidad de la misma manera en ambos sentidos, directo e inverso, sin alterar el equilibrio.

También se puede plantear que en la constante de equilibrio las concentraciones están elevadas a los coeficientes estequiométricos y en ese momento orden y molecularidad coinciden, pero no es así en general, y basta un contraejemplo: en las reacciones de hidrólisis (equilibrio) como la concentración de agua es constante, la velocidad es independiente de ella, y la molecularidad no coincide con el orden.

Por lo tanto de manera general la afirmación no es cierta.

b) Falso. El catalizador y la presión no afecta a la constante de equilibrio, pero sí afecta la

temperatura.  $\Delta G^0 = -RT \ln K_p \rightarrow K_p = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}} = e^{\frac{-(\Delta H^0 - T\Delta S)}{RT}} = e^{\frac{-\Delta H^0}{RT}} e^{\frac{\Delta S}{R}}$  Si asumimos que  $\Delta S$  no varía con T, si la temperatura aumenta, como  $\Delta H < 0$ , el exponente se hace un número positivo menor, por lo que la constante disminuye.

c) Falso. La variación de presión y temperatura no afecta a la energía de activación, pero sí afecta la presencia de catalizador. El catalizador positivo disminuye la energía de activación, pero si fuese un catalizador negativo aumenta la energía de activación.

d) Verdadero. La presencia de catalizador no afecta al equilibrio. Según Le Châtelier al ser exotérmica el aumento de temperatura desplaza el equilibrio hacia la izquierda y la concentración de Z disminuye, y al haber mayor número de moles en reactivos que en productos la disminución de presión desplaza el equilibrio hacia la izquierda.

### Pregunta A3.-

a)  $\text{Cu(OH)}_2 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} (\text{ac}) + 2 \text{OH}^- (\text{ac})$

b)  $s = 9,75 \cdot 10^{-6} \frac{\text{g Cu(OH)}_2}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu(OH)}_2}{63,5 + 2 \cdot (16,0 + 1,0) \text{ g Cu(OH)}_2} = 10^{-7} \text{ mol Cu(OH)}_2 \text{ L}^{-1}$

c)  $K_s (\text{Cu(OH)}_2) = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 = 4 \cdot (10^{-7})^3 = 4 \cdot 10^{-21} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$

d) El NaOH es una base fuerte que se disocia completamente y aporta aniones  $\text{OH}^-$  a la disolución, por lo que según Le Châtelier el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y disminuye la solubilidad.

### Pregunta B2.-

a) Al ser una reacción elemental los coeficientes estequiométricos coinciden con los órdenes parciales:  $v=k[A][B]^2$

b) El orden parcial respecto de B es el exponente en la ecuación de velocidad, 2.

El orden global es la suma de órdenes parciales,  $1+2=3$

c) Las unidades de la velocidad de reacción siempre son concentración/tiempo. Si tomamos (mol/L)/s para la velocidad, las unidades de la constante cinética k son  $\text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

d) Un aumento de volumen a temperatura constante supone una disminución de la concentración de reactivos, por lo que disminuirá la velocidad de reacción.

### Pregunta B4.-

a) Planteamos el equilibrio con moles (la reacción se da ya ajustada)



Inic 0,6      0      0

Eq. 0,6-2x      x      x

El número de moles totales es  $n_T = 0,6 - 2x + x + x = 0,6 \text{ mol gas}$

$$K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{\frac{x^2}{V^2}}{\frac{(0,6-2x)^2}{V^2}} \Rightarrow \frac{x}{0,6-2x} = \sqrt{0,0156} \Rightarrow x = \frac{0,6 \cdot \sqrt{0,0156}}{1+2 \cdot \sqrt{0,0156}} = 0,06 \text{ mol gas}$$

Al ser el volumen de 1 L, en el equilibrio

$$[HI] = 0,6 - 2 \cdot 0,06 = 0,48 \text{ M}$$

$$[H_2] = [I_2] = 0,06 \text{ M}$$

$$b) \quad K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = K_c \cdot (RT)^0 = K_c$$

c) El número total de moles gaseosos en el equilibrio es  $n = 0,48 + 0,06 + 0,06 = 0,6 \text{ mol gas}$

Utilizando la ecuación de los gases ideales  $P = nRT/V = 0,6 \cdot 0,082 \cdot (273 + 400) / 1 = 33,1 \text{ atm}$

### 2016-Junio

#### Pregunta B3.-

b) Falso. La velocidad de la reacción aumenta, pero no porque se reduzca la energía de activación, sino porque según la ecuación de Arrhenius la constante de velocidad aumenta con la temperatura

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

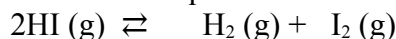
b) Falso. Depende de la cinética de la reacción, porque si fuera de orden 0 respecto de A la variación de la concentración de A no afectaría a la velocidad.

c) Falso. Las unidades de la velocidad de reacción siempre son concentración/tiempo, habitualmente (mol/L)/s. Las unidades que dependen del orden total del sistema son las de la constante de velocidad.

d) Verdadero. Depende de la cinética de la reacción; en las reacciones elementales la molecularidad es igual a la suma de los coeficientes estequiométricos de los reactivos y es igual al orden de reacción, pero no se tiene esa información.

#### Pregunta B5.-

a) Planteamos el equilibrio con moles (la reacción se da ya ajustada)



$$\text{Inic } 0,2 \quad 0 \quad 0$$

$$\text{Eq. } 0,2-2x \quad x \quad x$$

El número de moles totales es  $n_T = 0,2 - 2x + x + x = 0,2 \text{ mol gas}$

$$K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{\frac{x^2}{V^2}}{\frac{(0,2-2x)^2}{V^2}} \Rightarrow \frac{x}{0,2-2x} = \sqrt{0,02} \Rightarrow x = \frac{0,2 \cdot \sqrt{0,02}}{1+2 \cdot \sqrt{0,02}} = 0,022 \text{ mol gas}$$

$$[H_2] = [I_2] = 0,022 / 5 = 0,0044 \text{ M}$$

$$[HI] = (0,2 - 2 \cdot 0,022) / 5 = 0,0312 \text{ M}$$

b) Utilizando la ecuación de los gases ideales  $P_T = \frac{n_T RT}{V} = \frac{0,2 \cdot 0,082 \cdot 720}{5} = 2,36 \text{ atm}$

$$P_{H_2} = P_{I_2} = \chi_{H_2} P_T = \frac{0,022}{0,2} \cdot 2,36 = 0,26 \text{ atm}$$

$$P_{HI} = \chi_{HI} P_T = \frac{0,2 - 2 \cdot 0,022}{0,2} \cdot 2,36 = 1,84 \text{ atm}$$

También  $P_{HI} = P_T - 2P_{H_2} = 2,36 - 2 \cdot 0,26 = 1,84 \text{ atm}$

$$K_p = \frac{P_{H_2} P_{I_2}}{P_{HI}^2} = \frac{0,26^2}{1,84^2} \approx 2,0 \cdot 10^{-2}$$

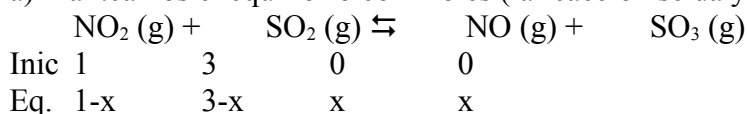
c) Según Le Châtelier, al aumentar la temperatura el equilibrio se desplazaría oponiéndose, y como la reacción directa es exotérmica, se desplazará hacia reactivos que es el sentido en el que es endotérmica.

Si se duplica el volumen no se alteraría el equilibrio: disminuye la presión, por lo que según Le Châtelier el equilibrio se desplazaría oponiéndose a esa disminución hacia donde hay mayor número de moles gaseosas, pero como hay el mismo número, no alteraría el equilibrio.

### 2016-Modelo

#### Pregunta A2.-

a) Planteamos el equilibrio con moles (la reacción se da ya ajustada)



El número de moles totales es  $n_T = 1-x+3-x+x+x = 1+3 = 4$  mol gas

$$n(\text{NO}) = n(\text{SO}_3) = 0,4 \text{ mol}$$

$$n(\text{NO}_2) = 1-0,4 = 0,6 \text{ mol NO}_2$$

$$n(\text{SO}_2) = 3-0,4 = 2,6 \text{ mol SO}_2$$

$$P_{\text{NO}_2} = \chi_{\text{NO}_2} \cdot P_{\text{total}} = \frac{0,6}{4} \cdot 10 = 1,5 \text{ atm}$$

$$P_{\text{SO}_2} = \chi_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{total}} = \frac{2,6}{4} \cdot 10 = 6,5 \text{ atm}$$

$$P_{\text{NO}} = P_{\text{SO}_3} = \chi_{\text{NO}} \cdot P_{\text{total}} = \frac{0,4}{4} \cdot 10 = 1 \text{ atm}$$

También  $P_{\text{NO}} = P_{\text{SO}_3} = P_{\text{total}} - P_{\text{NO}_2} - P_{\text{SO}_2} = 10 - 6,5 - 1,5 = 1 \text{ atm}$

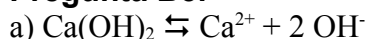
$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = K_c \cdot (RT)^0 = K_c$$

b)  $K_p = K_c = \frac{P_{\text{SO}_3} P_{\text{NO}}}{P_{\text{SO}_2} P_{\text{NO}_2}} = \frac{1 \cdot 1}{6,5 \cdot 1,5} = 0,103$

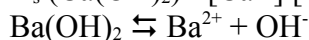
c) La constante de equilibrio  $K_p$  depende de la temperatura, no varía con la presión.

Según Le Châtelier al aumentar la presión el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se opone a ese aumento, que es el sentido en el que hay menor número de moles gaseosas, pero como coinciden, no hay variación en el equilibrio (las presiones parciales son varían).

#### Pregunta B3.-



$$K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$



$$K_s(\text{Ba}(\text{OH})_2) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = s' \cdot (2s')^2 = 4s'^3$$

b) Como  $K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2) < K_s(\text{Ba}(\text{OH})_2) \rightarrow 4s^3 < 4s'^3 \rightarrow s < s' \rightarrow [\text{Ca}^{2+}] < [\text{Ba}^{2+}]$

c) El NaOH es una base fuerte que se disocia completamente y aporta aniones  $\text{OH}^-$  a la disolución, por lo que según Le Châtelier el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y disminuye la solubilidad y disminuye  $[\text{Ca}^{2+}]$ .

d) El HCl es un ácido fuerte que se disocia completamente y aporta  $\text{H}_3\text{O}^+$  a la disolución, que se neutralizan con aniones  $\text{OH}^-$  presentes, por lo que según Le Châtelier el equilibrio se desplaza hacia la derecha y aumenta la solubilidad de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

### 2015-Septiembre

#### Pregunta A2.-

b) Falso. La constante de velocidad depende de la temperatura según la ecuación de Arrhenius

$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$ , por lo que si aumenta la temperatura, la constante de velocidad directa aumenta, ya que el valor del exponente negativo es menor.

c) Falso.  $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = K_c \cdot (RT)^{(2-3)} = K_c \cdot RT^{-1}$

d) Verdadero. El número de moles gaseosos es igual en reactivos y productos, por lo que una variación de presión total afecta por igual a todas las presiones parciales, y no se modifica el equilibrio.

#### Pregunta B3.-

a) Realizamos un diagrama donde llamamos  $E_a$  y  $E'_a$  a las energías de activación para la reacción directa e inversa, respectivamente, y representamos la variación de entalpía negativa.

Se puede ver que  $E'_a = E_a + |\Delta H_R|$ , luego  $E_a = 180 - 120 = 60$  kJ/mol

b) Utilizando la ecuación de Arrhenius  $k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$  y asumiendo el mismo factor A en ambos casos

$$k_{directa} = A e^{\frac{-E_a}{RT}}; k_{inversa} = A e^{\frac{-E'_a}{RT}}$$

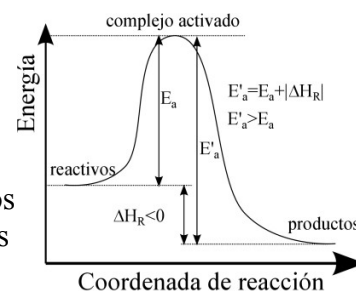
Al aumentar la temperatura el efecto es que el exponente en ambos casos es un número negativo más pequeño, pero debemos razonar no si es más pequeño, sino lo que nos pregunta que es cual de los dos se hace más pequeño con la misma variación de temperatura. Como numéricamente

$E'_a = 3 \cdot E_a$  ( $180 = 3 \cdot 60$ ), podemos ver que en el caso de la reacción inversa el efecto sobre la constante de velocidad va a ser mayor (exponente negativo mayor)

Lo validamos numéricamente aunque no se proporcione valor de R en el enunciado ni temperatura inicial; usamos como ejemplo que la temperatura inicial fuesen 273 K y variase 1 K

$$\text{Directa: } \frac{e^{\frac{-1}{(273+1)}} - e^{\frac{-1}{273}}}{e^{\frac{-1}{273}}} = 1,34 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Inversa: } \frac{e^{\frac{-3}{(273+1)}} - e^{\frac{-3}{273}}}{e^{\frac{-3}{273}}} = 4,01 \cdot 10^{-5}$$



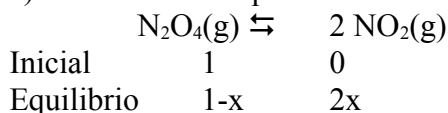
c) Según Le Châtelier al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se opone a ese aumento, que es el sentido en el que absorbe calor. Como la reacción tiene variación de entalpía negativa, es exotérmica en sentido directo y endotérmica en sentido inverso, por lo que se el efecto es que el equilibrio desplazará hacia reactivos, disminuirá la cantidad de productos y aumentará la cantidad de reactivos en el equilibrio.

### 2015-Junio-Coincidentes

#### Pregunta A5.-

$$a) K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = 0,67 \cdot (0,082 \cdot (273+45))^{(2-1)} = 17,47$$

a) Planteamos el equilibrio en moles



Definimos x como número de moles de  $N_2O_4$  que han reaccionado en equilibrio.

El número de moles totales en el equilibrio  $n_T = 1 - x + 2x = 1 + x$

$$K_p = K_x \cdot P^{\Delta n} \Rightarrow K_x = \frac{17,47}{2^{(2-1)}} = 8,34 \quad K_x = \frac{\chi_{NO_2}^2}{\chi_{N_2O_4}} = \frac{\left(\frac{2x}{1+x}\right)^2}{\frac{1-x}{1+x}} = \frac{4x^2}{1-x^2} \Rightarrow 8,34(1-x^2) = 4x^2$$

$$8,34 = (4 + 8,34)x^2 \Rightarrow x = \sqrt{\frac{8,34}{4 + 8,34}} = 0,82 \quad \chi_{N_2O_4} = \frac{1 - 0,82}{1 + 0,82} = 0,099$$

$$\chi_{NO_2} = \frac{2 \cdot 0,82}{1 + 0,82} = 0,901; \chi_{NO_2} = 1 - \chi_{N_2O_4} = 0,901$$

c) Para que la mezcla en el equilibrio sea equimolar, el equilibrio se debe desplazar hacia la izquierda (en el equilibrio anterior hay 0,18 mol de reactivos y 1,64 mol de productos). Según Le Châtelier, ante un aumento de presión el equilibrio se desplazará hacia donde se oponga a ese aumento, que es donde menor número de moles gaseosos hay, que es en reactivos, por lo que habría que aumentar la presión.

### Pregunta B2.-

a) La velocidad de reacción tiene unidades concentración/tiempo, en este caso viendo las unidades de la constante cinética, las unidades de  $v$  son  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

b) La ecuación de velocidad es  $v=k[A]^\alpha$ , por lo que expresando las concentraciones en mol/L podemos plantear, conocidas las unidades de la velocidad y de  $k$

$$\frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}} = \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}} \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^\alpha \Rightarrow \alpha=2$$

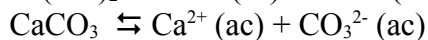
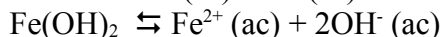
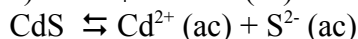
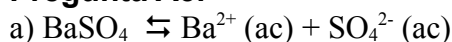
El orden global de la reacción es  $\alpha=2$

c) Al disminuir la temperatura, según la ley de Arrhenius  $k=A e^{\frac{-E_a}{RT}}$  disminuirá la constante de velocidad (exponente negativo de mayor valor)

d) No se trata de una reacción elemental, aunque partimos de una única molécula que se disocia, ya que en las reacciones elementales la molecularidad es igual a la suma de los coeficientes estequiométricos de los reactivos y es igual al orden de reacción, pero en este caso la suma de los coeficientes de los reactivos es 1.

### 2015-Junio

#### Pregunta A3.-



b) Una vez formulados los equilibrios de solubilidad se ve que en tres de los casos la disociación es en dos iones, por lo que

$$K_s = [\text{Cation}^{2+}] \cdot [\text{Anion}^{2-}] = s \cdot s = s^2; \quad s = \sqrt{K_s}$$

$$s(\text{BaSO}_4) = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$s(\text{CdS}) = \sqrt{8,0 \cdot 10^{-28}} = 2,8 \cdot 10^{-14} \text{ M}$$

$$s(\text{CaCO}_3) = \sqrt{8,7 \cdot 10^{-9}} = 9,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Sin embargo para el hidróxido de hierro (II), en la disociación

$$K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3; \quad s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,0 \cdot 10^{-16}}{4}} = 2,92 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

En orden creciente de solubilidad molar:  $s(\text{CdS}) < s(\text{Fe}(\text{OH})_2) < s(\text{BaSO}_4) < s(\text{CaCO}_3)$

#### Pregunta B2.-

a) Al disminuir el sistema a la mitad, a temperatura constante, estamos duplicando la concentración de todos los reactivos incluyendo A que es gas, por lo que según la ecuación cinética la velocidad se multiplicará por cuatro.

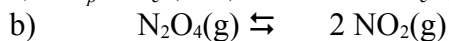
b) Las concentraciones de productos C y D no afectan a la velocidad de reacción según la ecuación cinética proporcionada, por lo que la velocidad no variará.

c) El catalizador variará la velocidad siempre que sea específico para esta reacción y lo hará función del tipo de catalizador que se trate: positivo o promotor aumenta la velocidad, negativo o inhibidor la disminuye.

d) Al aumentar la temperatura, según la ley de Arrhenius  $k=A e^{\frac{-E_a}{RT}}$  aumentará la constante de velocidad (exponente negativo de menor valor)

#### Pregunta B4.-

a)  $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta(n)} \Rightarrow 0,25 = K_c \cdot (0,082 \cdot 305)^{(2-1)} \Rightarrow K_c = 0,01$



Inicial            0,5            0

Equilibrio       0,5-x            2x

Definimos x como número de moles de  $\text{N}_2\text{O}_4$  que han reaccionado en equilibrio.

El número de moles totales en el equilibrio  $n_T=0,5-x+2x=0,5+x$

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{\left(\frac{2x}{10}\right)^2}{\frac{0,5-x}{10}} = 0,01 \Rightarrow 4x^2 = 0,01 \cdot (0,5-x) \cdot 10 \Rightarrow 4x^2 = 0,05 - 0,1x$$

$$4x^2 + 0,1x - 0,05 = 0$$

$$x = \frac{-0,1 \pm \sqrt{0,1^2 - 4 \cdot 4 \cdot (-0,05)}}{2 \cdot 4} = \frac{-0,1 \pm 0,9}{8} = 0,1 \text{ mol } N_2O_4 \text{ (descartamos solución negativa)}$$

$$\chi_{NO_2} = \frac{n(NO_2)}{n_T} = \frac{2x}{0,5+x} = \frac{2 \cdot 0,1}{0,5+0,1} = \frac{1}{3}$$

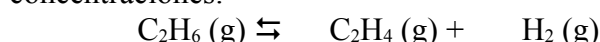
$$\chi_{N_2O_4} + \chi_{NO_2} = 1 \Rightarrow \chi_{N_2O_4} = 1 - \chi_{NO_2} = \frac{2}{3}$$

c) Utilizando la ley de los gases ideales  $P_T = \frac{n_T RT}{V} = \frac{(0,5+0,1) \cdot 0,082 \cdot 305}{10} = 1,5 \text{ atm}$

### 2015-Modelo

#### Pregunta A5.-

a) Como el volumen reactor es constante y nos dan  $K_c$ , planteamos el equilibrio con concentraciones.



Inicial  $c_0$  0 0

Equilibrio  $c_0(1-\alpha)$   $c_0\alpha$   $c_0\alpha$

En el equilibrio  $c_T = c_0(1-\alpha) + c_0\alpha + c_0\alpha = c_0(1+\alpha)$

Utilizando la ley de los gases ideales  $PV = nRT \rightarrow n_T/V = c_T = P_T/RT = 2,0/(0,082 \cdot 900) = 0,0271 \text{ mol/L}$

$c_0(1+\alpha) = 0,0271$  ;  $c_0 = 0,0271/(1+\alpha)$

$$K_c = \frac{[C_2H_4][H_2]}{[C_2H_6]} \Rightarrow 7,0 \cdot 10^{-4} = \frac{c_0\alpha c_0\alpha}{c_0(1-\alpha)} \Rightarrow 7,0 \cdot 10^{-4} = 0,0271 \frac{\alpha^2}{(1+\alpha)(1-\alpha)} \Rightarrow 0,0258(1-\alpha^2) = \alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{0,0258}{1+0,0258}} \approx 0,159$$

Calculamos el valor de  $c_0 = 0,0271/(1+\alpha) = 0,0271/(1+0,159) = 0,0234 \text{ mol/L}$

Expresamos las presiones parciales en función de la concentración total:  $\chi = n/n_T = (n/V)/(n_T/V) = c/c_T$

$P(C_2H_4) = P(H_2) = \chi_{H_2} \cdot P_T = (c_0\alpha/c_T) \cdot P_T = (0,0234 \cdot 0,159/0,0271) \cdot 2,0 = 0,2746 \text{ atm}$

$P(C_2H_6) = \chi_{C_2H_6} \cdot P_T = (c_0(1-\alpha)/c_T) \cdot P_T = (0,0234 \cdot (1-0,159)/0,0271) \cdot 2,0 = 1,4524 \text{ atm}$

b) Si aumenta la presión, según Le Châtelier se desplaza en el sentido en el que se opone a ese aumento, que es el sentido en el que hay menor número de moles gaseosos, que es hacia reactivos, disminuyendo el grado de disociación.

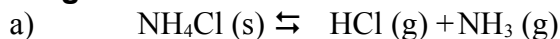
Si la presión se duplica, la concentración total también se duplica  $c_T = 4,0/(0,082 \cdot 900) = 0,0542 \text{ mol/L}$

Despejando comprobamos que  $\alpha$  disminuye desde el valor del 15,9% anterior.

$$7,0 \cdot 10^{-4} = 0,0542 \frac{\alpha^2}{(1+\alpha)(1-\alpha)} \Rightarrow 0,0129(1-\alpha^2) = \alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{0,01292}{1+0,0129}} \approx 0,113$$

#### Pregunta B5.-



Inicial  $n_0$  0 0

Equilibrio  $n_0-x$   $x$   $x$

En el equilibrio  $n_T = n_0 - x + x + x = n_0 + x$ ;  $n_{Tgas} = 2x$

Utilizando la ley de los gases ideales pero teniendo en cuenta que solamente los productos son gas

$PV = nRT \rightarrow n_{Tgas} = P_T V/RT = 16,4 \cdot 0,3/(0,082 \cdot 500) = 0,12 \text{ mol}$  ;  $x = 0,12/2 = 0,06 \text{ mol}$



Como es un equilibrio heterogéneo  $K_c = [NH_3][HCl] = \frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V} = \frac{0,06^2}{0,3^2} = 0,04$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = 0,04 \cdot (0,082 \cdot 500)^2 = 67,24$$

b)  $\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(NH_3) + \Delta H_f^\circ(HCl) - (\Delta H_f^\circ(NH_4Cl)) = -45,9 + (-92,3) - (-314,6) = 176,4 \text{ kJ/mol}$

c) La espontaneidad la indica el signo de  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

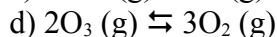
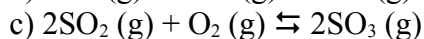
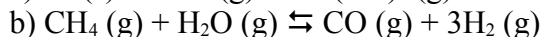
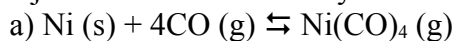
La variación de entalpía es positiva, y la variación de entropía es positiva (se pasa de reactivos en estado sólido a productos en estado gaseoso), por lo que a temperaturas altas el término asociado a “-TΔS” prevalecerá y hará que  $\Delta G < 0$  con lo que será espontánea a temperaturas altas.

### 2014-Septiembre

#### Pregunta A2.-

Según Le Châtelier ante un aumento en la presión total, si lleva asociado una variación en las presiones parciales (no se produce el cambio a través de un gas inerte), el sistema evolucionará oponiéndose a ese aumento, por lo que desplazará el equilibrio en el sentido en el que haya menor cantidad de moles gaseosas.

Ajustamos cada reacción y razonamos:



a) es un equilibrio heterogéneo, y hay mayor número de moles gaseosas en reactivos que en productos: ante un aumento de presión se modificará la composición del equilibrio desplazándose hacia productos.

b) y d) son equilibrios donde todas las sustancias están en estado gaseoso, y hay el mayor número de moles gaseosas en productos que en reactivos: ante un aumento de presión se modificará la composición del equilibrio desplazándose hacia reactivos.

c) es un equilibrio donde todas las sustancias están en estado gaseoso, y hay el mayor número de moles gaseosas en reactivos que en productos: ante un aumento de presión se modificará la composición del equilibrio desplazándose hacia productos.

#### Pregunta B2.-

a) Falso, el orden total de la reacción es la suma de los órdenes parciales, por lo que no es 2 sino  $3 = 2 + 1$ .

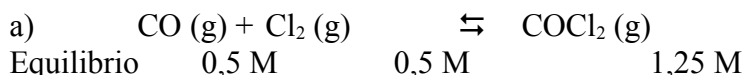
b) Falso. Si la reacción tiene orden de reacción 2 respecto de A y 1 respecto de B, su ecuación de velocidad es  $v = k[A]^2[B]$  y las unidades de la constante cinética, teniendo en cuenta que las unidades de velocidad son concentración/tiempo, serán las asociadas a

$$k = \frac{v}{[A]^2[B]} = \frac{(mol/L)/s}{(mol/L)^2 \cdot (mol/L)} = L^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$$

c) Verdadero. Según la ecuación de Arrhenius  $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$  la constante depende de la temperatura, de la energía de activación, y de la constante A que es una constante que depende de frecuencia y orientación colisiones. Se puede pensar que A aumentará al añadir más reactivo “A” ya que habrá más concentración y más frecuencia de colisiones, pero el valor de este factor pre-exponencial indica la frecuencia de colisiones para una concentración de reactivos de 1 mol/L (también tiene cierta dependencia con T); la variación con la concentración ya está reflejada en la ecuación de velocidad fuera de la constante de velocidad. Por lo tanto, si se añade más reactivo “A”, manteniendo constante la T, podemos considerar que no varían ni energía de activación ni la constante A, por lo que no variará la constante de velocidad k.

d) Falso. La velocidad de reacción es la cantidad de producto que se forma por unidad de tiempo, es positiva en sentido directo, y depende de los coeficientes estequiométricos. Como el coeficiente estequiométrico que acompaña al reactivo A es 1, la velocidad de reacción es  $v = -d[A]/dt$ .

#### Pregunta B4.-



$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = \frac{1,25}{0,5^2} = 5$$

b) Al aumentar el volumen disminuye la presión total. Según Le Châtelier ante una disminución en la presión total, el sistema evolucionará oponiéndose a esa disminución, por lo que desplazará el equilibrio en el sentido en el que haya mayor cantidad de moles gaseosas, que en este caso será hacia reactivos (CO y Cl<sub>2</sub>)

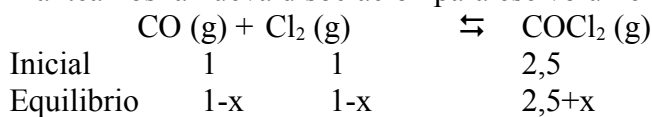
c) Al disminuir el volumen aumenta la presión total. Según Le Châtelier ante un aumento en la presión total, el sistema evolucionará oponiéndose a ese aumento, por lo que desplazará el equilibrio en el sentido en el que haya menor cantidad de moles gaseosas, que en este caso será hacia productos (COCl<sub>2</sub>). Planteamos la nueva disociación

a) Si el volumen se reduce a la mitad, cualitativamente vemos que todas las concentraciones se duplican. Numéricamente, si llamamos V al volumen inicial, los moles de cada sustancia serán n(CO)=0,5·V; n(Cl<sub>2</sub>)=0,5·V; n(COCl<sub>2</sub>)=1,25·V

Al reducir el volumen a la mitad, las nuevas concentraciones serán

$$[\text{CO}] = 0,5 \cdot V / (V/2) = 1 \text{ M}; [\text{Cl}_2] = 0,5 \cdot V / (V/2) = 1 \text{ M}; [\text{COCl}_2] = 1,25 \cdot V / (V/2) = 2,5 \text{ M}$$

Planteamos la nueva disociación para ese volumen V/2



$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} \Rightarrow 5 = \frac{2,5+x}{(1-x)^2} \Rightarrow 5 \cdot (1-2x+x^2) = 2,5+x \Rightarrow 5x^2 - 11x + 2,5 = 0$$

$$x = \frac{11 \pm \sqrt{11^2 - 4 \cdot 5 \cdot 2,5}}{2 \cdot 5} = \frac{11 \pm 8,43}{10} = 1,943 \text{ M (no válida)} \quad 0,257 \text{ M}$$

$$[\text{COCl}_2] = 2,5 + 0,257 = 2,757 \text{ M}$$

$$[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 1 - 0,257 = 0,743 \text{ M}$$

### 2014-Junio-Coincidentes

#### Pregunta B3.-

a) Falso. Si lo razonamos con un diagrama, podemos ver que si la variación de entalpía es positiva es endotérmica, los productos tienen más energía que los reactivos, y que la energía de activación directa es mayor que la inversa.

Numéricamente, si E<sub>a</sub>=47 kJ, la energía de activación de la reacción inversa es E'<sub>a</sub>=47-28=19 kJ, no 75 kJ.

b) Verdadero (asumiendo mol/L como unidades de concentración y segundos como unidades de tiempo). La velocidad de reacción

tiene unidades concentración/tiempo, y la ecuación de velocidad al ser elemental es v=k[A][B], por

$$\text{lo que } k = \frac{v}{[\text{A}][\text{B}]} = \frac{(\text{mol/L})/\text{s}}{\text{mol/L} \cdot \text{mol/L}} = \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

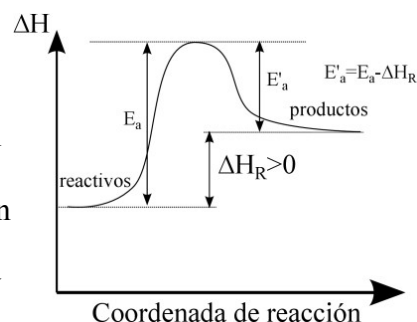
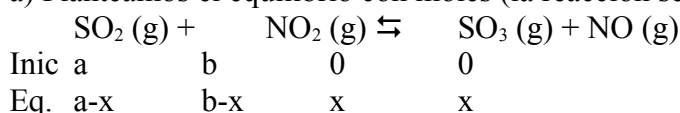
Si la reacción es elemental la molecularidad es igual a la suma de los coeficientes estequiométricos de los reactivos y es igual al orden de reacción, por lo que el orden de reacción es 2.

d) Falso. La constante de velocidad depende de la temperatura, según la ecuación de Arrhenius

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \text{ por lo que variando solamente la presión no variaría.}$$

#### Pregunta B5.-

a) Planteamos el equilibrio con moles (la reacción se da ya ajustada)



El número de moles totales es  $n_T = a - x + b - x + x + x = a + b$

$$a = n(\text{SO}_2) = 3,2 / (32 + 2 \cdot 16) = 0,05 \text{ mol SO}_2$$

$$b = n(\text{NO}_2): n_T = a + b = P_T V_T / RT = 0,77 \cdot 5 / (0,082 \cdot (273 + 233)) = 0,0928 \rightarrow b = 0,093 - 0,05 = 0,043 \text{ mol NO}_2$$

$$[\text{NO}_2]_{\text{inicial}} = 0,043 / 5 = 0,0086 \text{ mol NO}_2 / \text{L}$$

b) Según el enunciado  $x = 0,04 \text{ mol}$

$$[\text{SO}_2]_{\text{equilibrio}} = (0,05 - 0,04) / 5 = 0,002 \text{ mol SO}_2 / \text{L}$$

$$[\text{NO}_2]_{\text{equilibrio}} = (0,043 - 0,04) / 5 = 0,0006 \text{ mol NO}_2 / \text{L}$$

$$[\text{SO}_3]_{\text{equilibrio}} = [\text{NO}]_{\text{equilibrio}} = 0,04 / 5 = 0,008 \text{ mol/L}$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = K_c \cdot (RT)^0 = K_c$$

$$K_p = K_c = \frac{[\text{SO}_3][\text{NO}]}{[\text{SO}_2][\text{NO}_2]} = \frac{0,008^2}{0,002 \cdot 0,0006} = 53,33$$

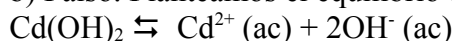
c) Según Le Châtelier al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se opone a ese aumento, que es el sentido en el que absorbe calor. Como al aumentar la temperatura  $K_p$  disminuye, implica que aumenta la cantidad de reactivos y disminuye la de productos, por lo que se está desplazando hacia reactivos, y eso implica que es endotérmica en sentido inverso, y exotérmica en sentido directo.

### 2014-Junio

#### Pregunta A3.-

a) Falso. Según Le Châtelier al aumentar la temperatura se desplaza en el sentido en el que se opone a ese aumento, que es el sentido en el que absorbe calor. Como al aumentar la temperatura aumenta la solubilidad, en sentido directo es endotérmica,  $\Delta H > 0$ .

b) Falso. Planteamos el equilibrio de solubilidad y comprobamos el valor correcto.



$$K_s = [\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3; \quad s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{7,2 \cdot 10^{-15}}{4}} = 1,22 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Como el dato con el que tenemos que comparar está en g/L, usamos

$$M(\text{Cd}(\text{OH})_2) = 112 + 2 \cdot (16 + 1) = 146 \text{ g/mol}$$

$$1,22 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \frac{146 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$$

c) Verdadero. Reducir el pH supone aumentar la acidez, aumentar la cantidad de  $\text{H}^+$ , reducir la cantidad de  $\text{OH}^-$ . Según Le Châtelier estamos retirando productos y el equilibrio se desplazará hacia la derecha, disolviéndose más fácilmente.

#### Pregunta B3.-

a) Según Le Châtelier al aumentar la cantidad de productos el equilibrio se opondrá a ese aumento desplazándose hacia reactivos, por lo que disminuirá la cantidad de  $\text{SbOCl}$ .

b) Según Le Châtelier al aumentar la cantidad de reactivos el equilibrio se opondrá a ese aumento desplazándose hacia productos, por lo que aumentará la cantidad de  $\text{SbOCl}$ .

c) Se trata de un equilibrio heterogéneo, en el que asumimos que hay agua en exceso

Ajustamos la reacción ya que la expresión de  $K_c$  necesita los coeficientes estequiométricos correctos  $\text{SbCl}_3 (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{SbOCl} (\text{s}) + 2\text{HCl} (\text{ac})$

$$K_c = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{SbCl}_3]}$$

d) Según Le Châtelier al aumentar la temperatura se desplaza en el sentido en el que se opone a ese aumento, que es el sentido en el que absorbe calor. Como enunciado indica que es endotérmica en sentido directo, se desplazará hacia productos ( $\text{SbOCl}$  y  $\text{HCl}$ ), por lo que la constante de equilibrio aumentará.

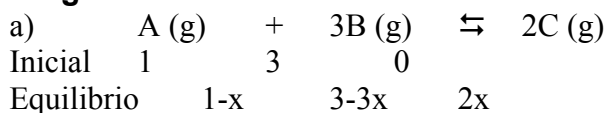
### 2014-Modelo

#### Pregunta A2.-

a) Falso. La constante cinética depende de la temperatura, no de la concentración de los reactivos.

- b) Verdadero. El orden total de la reacción es 3 porque es la suma de los órdenes parciales respecto a A y B, que son 1 y 2 respectivamente.
- c) Falso. En una reacción elemental las moléculas reaccionantes interaccionan a la vez en el espacio y el tiempo llevando al producto mediante un único estado de transición. Si fuera elemental tendría molecularidad 3 (2 moléculas de A y 1 de B colisionarían al tiempo), y eso es muy improbable.
- d) Falso. Dado que la velocidad de reacción se mide en M/s, para una reacción de orden 3 las unidades de la constante cinética serán  $M^{-2} \cdot \text{tiempo}^{-1}$ .

### Pregunta A5.-



Definimos x como número de moles de A que reacciona.

En el equilibrio por el enunciado  $n_C = 2x = 1,6 \text{ mol} \rightarrow x = 0,8 \text{ mol}$

En el equilibrio  $n_A = 1 - x = 1 - 0,8 = 0,2 \text{ mol A}$ ,  $n_B = 3 - 3x = 3 - 3 \cdot 0,8 = 0,6 \text{ mol B}$

En el equilibrio  $n_T = n_A + n_B + n_C = 0,2 + 0,6 + 1,6 = 2,4 \text{ mol}$

Utilizando la ley de los gases ideales  $PV = nRT \rightarrow P_T = n_T RT / V = 2,4 \cdot 0,082 \cdot 350 / 5 = 13,8 \text{ atm}$

Expresamos las presiones parciales en función de las fracciones molares y las calculamos

$$P(A) = \chi_A \cdot P_T = (0,2 / 2,4) \cdot 13,8 = 1,15 \text{ atm}$$

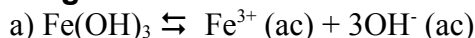
$$P(B) = \chi_B \cdot P_T = (0,6 / 2,4) \cdot 13,8 = 3,45 \text{ atm}$$

$$P(C) = \chi_C \cdot P_T = (1,6 / 2,4) \cdot 13,8 = 9,2 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{P(C)^2}{P(A) \cdot P(B)^3} = \frac{9,2^2}{1,15 \cdot 3,45^3} = 1,79$$

- b) Si a 200 K el valor de  $K_p$  es de 17, y según el apartado A a 350 K el valor de  $K_p$  es 1,79, quiere decir que disminuye al aumentar la temperatura. Aumentar  $K_p$  supone desplazarse hacia reactivos, y según Le Châtelier se desplaza en el sentido en el que se opone a ese aumento, que es el sentido en el que absorbe calor, luego en sentido directo es exotérmica,  $\Delta H < 0$ .
- c) Reactivos y productos están en estado gaseoso, y el número de moles gaseosos en productos es menor que en reactivos, luego se produce una "ordenación" y  $\Delta S < 0$
- d)  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , y como  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$ , para temperaturas bajas ( $|\Delta H| > |T\Delta S|$ ) tendremos  $\Delta G < 0$  y será espontánea, pero para temperaturas altas  $\Delta G > 0$  y no será espontánea.

### Pregunta B5.-



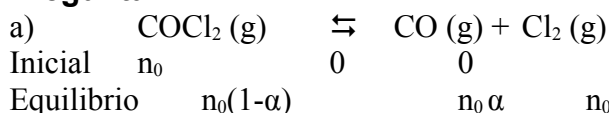
$$K_s = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = s \cdot (3s)^3 = 27s^4; \quad s = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}} = \sqrt[4]{\frac{2,8 \cdot 10^{-39}}{27}} = 1,01 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

Como se pide en g/L, usamos  $M(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 55,8 + 3 \cdot (16 + 1) = 106,8 \text{ g/mol}$

$$1,01 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \frac{106,8 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1,08 \cdot 10^{-8} \text{ g/L}$$

## 2013-Septiembre

### Pregunta A4.-



Definimos  $n_0$  como el número de moles inicial de  $\text{COCl}_2$  y  $\alpha$  como tanto por 1 que reaccionan.

Utilizando la ley de los gases ideales  $PV = nRT$ ,  $n = PV / RT = 0,92 \cdot 1 / (0,082 \cdot 500) = 2,24 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Como el volumen es 1 L, concentración coincide numéricamente con número de moles.

Inicialmente  $[\text{COCl}_2] = 2,24 \cdot 10^{-2} / 1 = 2,24 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

- b) En el equilibrio

$$K_c = \frac{[CO][Cl_2]}{[COCl_2]} = \frac{\left(\frac{n_0 \alpha}{1}\right)\left(\frac{n_0 \alpha}{1}\right)}{n_0(1-\alpha)} = \frac{n_0 \alpha^2}{1-\alpha} \Rightarrow \frac{4,63 \cdot 10^{-3}}{2,24 \cdot 10^{-2}}(1-\alpha) = \alpha^2 \Rightarrow 0,207 - 0,207\alpha - \alpha^2 = 0$$

$$\alpha = \frac{0,207 \pm \sqrt{0,207^2 - 4 \cdot (-1) \cdot (0,207)}}{-2} = \frac{0,207 \pm 0,933}{-2} = 0,363 \text{ (descartamos valor negativo)}$$

$$[COCl_2] = 2,24 \cdot 10^{-2} \cdot (1 - 0,363) = 0,0142 \text{ M}$$

$$[CO] = [Cl_2] = 2,24 \cdot 10^{-2} \cdot 0,363 = 0,0081 \text{ M}$$

c) El número de moles totales en el equilibrio  $n_T = n_0(1-\alpha) + n_0\alpha + n_0\alpha = n_0(1+\alpha)$

$$n_T = 2,24 \cdot 10^{-2} \cdot (1 + 0,363) = 0,0305 \text{ mol}$$

Usando la ley de los gases ideales, la presión total  $P = nRT/V = 0,0305 \cdot 0,082 \cdot 500/1 = 1,25 \text{ atm}$

Expresamos las presiones parciales en función de las fracciones molares y las calculamos

$$P(COCl_2) = \chi_{COCl_2} \cdot P_T = (0,0142/0,0305) \cdot 1,25 = 0,58 \text{ atm}$$

$$P(CO) = P(Cl_2) = \chi_{CO} \cdot P_T = (0,0081/0,0305) \cdot 1,25 = 0,33 \text{ atm}$$

Podemos comprobar como la suma de presiones parciales (0,58+0,33+0,33) es la presión total.

### Pregunta B2.-

a) Se trata de un equilibrio heterogéneo, y en  $K_p$  solamente intervienen las sustancias en estado

gaseoso, por lo que  $K_p = \frac{1}{P_A^a \cdot P_B^b}$

b) Si se duplica el volumen del recipiente, disminuye la concentración de reactivos en estado gaseoso, y según Le Châtelier ante una disminución de concentración el sistema evolucionará oponiéndose a ese cambio, por lo que intentará aumentar la cantidad de gas desplazando el equilibrio en el sentido en el que hay más, que es hacia reactivos.

c) Si aumenta la presión parcial de la sustancia A, se modificará también la presión parcial de B para que  $K_p$  siga siendo constante. Aunque dependerá de los valores de a y b, cualitativamente podemos ver que la presión parcial de B disminuirá, y para hacerlo el equilibrio se desplazará hacia la derecha.

d) Dependerá de la energía de Gibbs de la reacción, ya que  $K_p = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}}$ . El aumento de temperatura hace disminuir el exponente, pero depende del signo de  $\Delta G$  que  $K_p$  aumente o disminuya.

### 2013-Junio-Coincidentes

#### Pregunta A5.-

a)  $CH_3-COOH + CH_3-CH_2OH \rightleftharpoons CH_3-COO-CH_2-CH_3 + H_2O$

b) Según la estequiometría, los moles etanoato y los moles de agua formados coinciden.

$$37 \text{ g etanoato} \cdot \frac{1 \text{ mol etanoato}}{12 \cdot 4 + 2 \cdot 16 + 8 \text{ g etanoato}} \cdot \frac{1 \text{ mol agua}}{1 \text{ mol etanoato}} \cdot \frac{16 + 2 \text{ g agua}}{1 \text{ mol agua}} = 7,57 \text{ g } H_2O$$

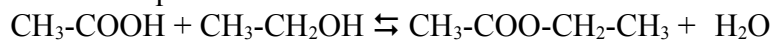
c) Calculamos los moles de cada reactivo sustancia

$$n(CH_3-COOH) = 30 / (12 \cdot 2 + 2 \cdot 16 + 4) = 0,5 \text{ mol } CH_3-COOH$$

$$n(CH_3-CH_2OH) = 46 / (12 \cdot 2 + 16 + 6) = 0,96 \text{ mol } CH_3-CH_2OH$$

$$n(CH_3-COO-CH_2-CH_3) = 37 / (12 \cdot 4 + 2 \cdot 16 + 8) = 0,42 \text{ mol } CH_3-COO-CH_2-CH_3$$

Planteamos el equilibrio en moles



Inicial 0,5      0,96      0      0

Equilibrio 0,5-x      0,96-x      x      x

Llamamos x al número de moles de ácido etanoico y etanol que han reaccionado en el equilibrio, y en este caso  $x = 0,42 \text{ mol } CH_3-COO-CH_2-CH_3$

Para calcular la constante de equilibrio, podemos usar  $K_c$  (aunque no tenemos información de volumen la estequiometría hace que no sea necesario), o  $K_x$  con fracciones molares, pero no  $K_p$  (no se nos indica que las sustancias estén en estado gaseoso).

El número de moles totales en equilibrio es  $n_T = 0,5 - x + 0,96 - x + x + x = 0,5 + 0,96 = 1,46$  mol

$$K_x = \frac{\chi_{\text{etanoato}} \cdot \chi_{\text{agua}}}{\chi_{\text{etanoico}} \cdot \chi_{\text{etanol}}} = \frac{\frac{0,42}{1,46} \cdot \frac{0,42}{1,46}}{\frac{0,5 - 0,42}{1,46} \cdot \frac{0,96 - 0,42}{1,46}} = \frac{0,288^2}{0,0548 \cdot 0,370} = 4,09$$

El valor de  $K_c$  coincide numéricamente

$$K_c = \frac{[\text{etanoato}] \cdot [\text{agua}]}{[\text{etanoico}] \cdot [\text{etanol}]} = \frac{\frac{0,42}{V} \cdot \frac{0,42}{V}}{\frac{0,5 - 0,42}{V} \cdot \frac{0,96 - 0,42}{V}} = \frac{0,42^2}{0,08 \cdot 0,54} = 4,08$$

### Pregunta B2.-

a) Verdadero. La ecuación de velocidad es  $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$ , siendo  $\alpha$  el orden respecto de A. Utilizando los ensayos 1º y 2º en los que coincide [B] podemos ver que si se duplica [A] se duplica la velocidad, luego el orden es 1. Numéricamente:

$$\begin{aligned} 0,015 &= k \cdot 0,25^\alpha \cdot 0,25^\beta \\ 0,030 &= k \cdot 0,50^\alpha \cdot 0,25^\beta \end{aligned} \quad \text{Dividiendo la segunda entre la primera} \quad \frac{0,030}{0,015} = \left(\frac{0,50}{0,25}\right)^\alpha \Rightarrow 2 = 2^\alpha \Rightarrow \alpha = 1$$

b) Falso. Utilizando los ensayos 1º y 3º en los que coincide [A] podemos ver que si se duplica [B] la velocidad se cuadruplica, luego el orden es 2. Numéricamente

$$\begin{aligned} 0,015 &= k \cdot 0,25^\alpha \cdot 0,25^\beta \\ 0,060 &= k \cdot 0,25^\alpha \cdot 0,50^\beta \end{aligned} \quad \text{Dividiendo la segunda entre la primera} \quad \frac{0,060}{0,015} = \left(\frac{0,50}{0,25}\right)^\beta \Rightarrow 4 = 2^\beta \Rightarrow \beta = 2$$

El orden respecto de B es 2, y el orden total de la reacción es 3.

c) Verdadero. Sustituyendo en el primer ensayo  $0,015 = k \cdot 0,25^1 \cdot 0,25^2 \Rightarrow k = \frac{0,015}{0,25^3} = 0,96$

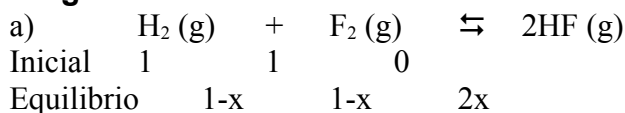
d) Verdadero (si asumimos segundos como unidades de tiempo, no tenemos información sobre las unidades de tiempo utilizadas). La velocidad de reacción tiene unidades concentración/tiempo, y en este caso la concentración está expresada en mol·L; si se utilizaran segundos sí tendría unidades de mol·L<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>.

### 2013-Junio

#### Pregunta A2.-

d) Falso. La constante de solubilidad es la constante de equilibrio del proceso de disolución, y solamente depende de la temperatura. Por el efecto de ion común lo que se modifica es el equilibrio de solubilidad, no su constante.

#### Pregunta A5.-



Llamamos x al número de moles de  $\text{H}_2$  que han reaccionado en el equilibrio.

$$K_c = \frac{[\text{HF}]^2}{[\text{H}_2][\text{F}_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{10}\right)^2}{\frac{1-x}{10} \cdot \frac{1-x}{10}} = 4 \frac{x^2}{(1-x)^2} = 6,6 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \text{tomamos raíz} \Rightarrow 2 \frac{x}{1-x} = 0,0257$$

$$2x + 0,0257x = 0,0257 \Rightarrow x = \frac{0,0257}{2,0257} = 1,27 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Se piden los moles de  $\text{H}_2$  que quedan sin reaccionar  $n = 1 - 1,27 \cdot 10^{-2} = 0,9873$  mol  $\text{H}_2$

b) El número de moles totales en el equilibrio  $n_T = 1 - x + 1 - x + 2x = 2$  mol

Usando la ley de los gases ideales, la presión total  $P = nRT/V = 2 \cdot 0,082 \cdot (273 + 25)/10 = 4,89$  atm

Expresamos las presiones parciales en función de las fracciones molares y las calculamos

$$P(\text{H}_2) = \chi_{\text{H}_2} \cdot P_T = \left(\frac{1 - 1,27 \cdot 10^{-2}}{2}\right) \cdot 4,89 = 2,41 \text{ atm}$$

$$P(\text{F}_2) = \chi_{\text{F}_2} \cdot P_T = \left(\frac{1 - 1,27 \cdot 10^{-2}}{2}\right) \cdot 4,89 = 2,41 \text{ atm}$$

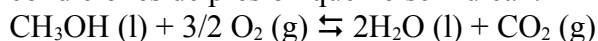
$$P(\text{HF}) = \chi_{\text{HF}} \cdot P_T = ((2 \cdot 1,27 \cdot 10^{-2}) / 2) \cdot 4,89 = 0,06 \text{ atm}$$

Podemos comprobar como la suma de presiones parciales es la presión total.

$$c) \quad K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = K_c \quad \text{ya que } \Delta n = 0$$

### Pregunta B2.-

a) Planteamos la reacción ajustada; es la combustión del metanol y es lógico que sea exotérmica. Habitualmente es una reacción “completa”, totalmente desplazada hacia productos; si aquí se plantea como equilibrio puede ser una situación especial por ser un reactor cerrado y ciertas condiciones de presión que no se indican.



Es un equilibrio heterogéneo, por lo que en  $K_p$  solamente intervienen las sustancias en estado gaseoso

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{O}_2}^{3/2}}$$

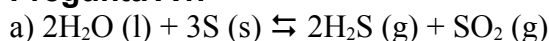
b) Según Le Châtelier ante un aumento de temperatura el sistema evolucionará oponiéndose a ese cambio, por lo que intentará reducir la temperatura desplazando el equilibrio en el sentido en el que es endotérmica, que es hacia reactivos.

c) Se trata de un equilibrio heterogéneo, en la constante de equilibrio solamente intervienen los gases, y variar la cantidad de un reactivo líquido no modifica el equilibrio.

d) Según Le Châtelier ante una disminución de productos el sistema evolucionará oponiéndose a ese cambio, por lo que intentará aumentar los productos desplazando el equilibrio hacia productos.

### 2013-Modelo

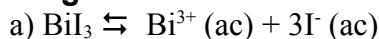
#### Pregunta A1.-



$$b) \quad K_c = [\text{H}_2\text{S}]^2 [\text{SO}_2] \quad K_p = P(\text{H}_2\text{S})^2 P(\text{SO}_2)$$

c) Según Le Châtelier ante un aumento de presión el sistema evolucionará oponiéndose a ese cambio, por lo que intentará reducir el número de moles gaseosos presentes, por lo que el equilibrio se desplazará hacia reactivos.

#### Pregunta B2.-



$$b) \quad K_{ps} = [\text{Bi}^{3+}] \cdot [\text{I}^-]^3 = s \cdot (3s)^3 = 27s^4; \quad s = \sqrt[4]{\frac{K_{ps}}{27}}$$

c) La masa molar de  $\text{BiI}_3 = 209 + 3 \cdot 126,9 = 589,7 \text{ g/mol}$

En  $0,7761 \cdot 10^{-3} \text{ g}$  tendremos  $0,7761 \cdot 10^{-3} / 589,7 = 1,316 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

La solubilidad, expresada como concentración será  $1,316 \cdot 10^{-6} \text{ mol} / 0,1 \text{ L} = 1,316 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

$$K_{ps} = 27s^4 = 27 \cdot (1,316 \cdot 10^{-5})^3 = 8,1 \cdot 10^{-19}$$

#### Pregunta B4.-



Inicial      3                      2                      0

Equilibrio     $3 - (2/3)x$      $2 - x/3$                       x

Llamamos x al número de moles de C en el equilibrio.

$$P(\text{B}) = \chi_{\text{B}} \cdot P_T; \quad P(\text{C}) = \chi_{\text{C}} \cdot P_T$$

En el equilibrio  $P(\text{A}) = P(\text{C})$  luego  $\chi_{\text{B}} = \chi_{\text{C}}$ ;  $n(\text{B})/n_T = n(\text{C})/n_T$ ;  $n(\text{B}) = n(\text{C})$

$$2 - x/3 = x; \quad 2 = (1 + 1/3)x; \quad 2 = 4/3x; \quad x = 6/4 = 1,5 \text{ mol}$$

$$n(\text{A}) = 3 - (2/3) \cdot 1,5 = 2 \text{ mol}; \quad [\text{A}] = 2/15 = 0,133 \text{ M}$$

$$n(\text{B}) = 2 - 1,5/3 = 1,5 \text{ mol}; \quad [\text{B}] = 1,5/15 = 0,1 \text{ M}$$

$$n(\text{C}) = 1,5 \text{ mol}; \quad [\text{C}] = 1,5/15 = 0,1 \text{ M}$$

$$b) \quad n_T = 3 - (2/3)x + 2 - x/3 + x = 5 + (1 - 2/3 - 1/3)x = 5 \text{ mol}$$

(No depende de x, se puede calcular sin realizar el apartado a)

$$P = nRT/V = 5 \cdot 0,082 \cdot 400 / 15 = 10,93 \text{ atm}$$

$$c) K_c = \frac{[C]^3}{[A]^2[B]} = \frac{0,1^3}{0,133^2 \cdot 0,1} = 0,565$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = K_c \text{ ya que } \Delta n = 0$$

### 2012-Septiembre

#### Pregunta A2.-

a) Es falsa porque si la constante de equilibrio tiene un valor muy elevado es porque la velocidad de la reacción directa es mucho mayor que la velocidad de la reacción inversa, no necesariamente porque sea muy rápida.

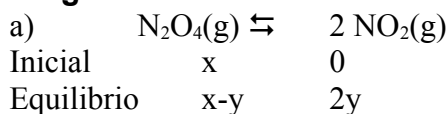
b) Es falsa porque el comportamiento de la constante cinética con la temperatura viene descrito en la ecuación de Arrhenius  $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$  y a temperaturas mayores la constante cinética aumentará.

c) No es necesariamente cierta ya que no se puede indicar a priori el orden total de la reacción a partir de los coeficientes estequiométricos. La ecuación de velocidad tendrá la forma

$v = k[A]^\alpha[B]^\beta$ , y el orden total de reacción será  $\alpha + \beta$ . Si fuera una reacción elemental sí se podría saber que el orden total es 2, y también sería falso.

d) Es falsa porque el catalizador modifica de la misma manera las velocidades directa e inversa y no modifica la constante de equilibrio.

#### Pregunta A5.-



Definimos x como número de moles iniciales de  $N_2O_4$  e y como número de moles de  $N_2O_4$  que han reaccionado en equilibrio. Como el volumen es 1 L, numéricamente coinciden moles y concentraciones.

Calculamos x: en 73,6 g de  $N_2O_4$  tenemos  $73,6 / (2 \cdot 14 + 4 \cdot 16) = 73,6 / 92 = 0,804 \text{ mol} = x$

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(2y)^2}{0,804 - y} = 4,66 \cdot 10^{-3}$$

$$4y^2 + 4,66 \cdot 10^{-3}y - 3,75 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$y = \frac{-4,66 \cdot 10^{-3} \pm \sqrt{(4,66 \cdot 10^{-3})^2 - 4 \cdot 4 \cdot (-3,75 \cdot 10^{-3})}}{2 \cdot 4} = \frac{-4,66 \cdot 10^{-3} \pm 0,245}{8}$$

$$y = 0,03 \text{ mol (descartamos solución negativa)}$$

$$[N_2O_4] = (0,804 - 0,03) / 1 = 0,774 \text{ M}$$

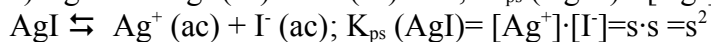
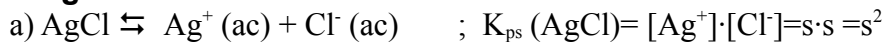
$$[NO_2] = 2 \cdot 0,03 / 1 = 0,06 \text{ M}$$

$$b) K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta(n)} = 4,66 \cdot 10^{-3} \cdot (0,082 \cdot (273 + 22))^{(2-1)} = 0,1127$$

c) Al aumentar la temperatura aumenta  $K_c$ , lo que implica que el equilibrio está más desplazado hacia la derecha. Según Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido que se opone a la modificación del equilibrio, luego en sentido directo es endotérmica,  $\Delta H > 0$ .

Nota: podríamos plantear el nuevo equilibrio ( $T = 2 \cdot 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y  $K_c = 2 \cdot 4,66 \cdot 10^{-3}$ , pero solamente se pide justificar el signo de  $\Delta H$ .

#### Pregunta B2.-



$$b) AgCl: s = \sqrt{K_{ps}(AgCl)} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-10}} = 1,265 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Como para  $AgCl$  tenemos que su masa molar es  $108 + 35,5 = 143,5 \text{ g/mol}$

$$s = 1,265 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot 143,5 \text{ g/mol} = 1,815 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$AgI: s = \sqrt{K_{ps}(AgI)} = \sqrt{8 \cdot 10^{-17}} = 8,944 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

Como para  $AgI$  tenemos que su masa molar es  $108 + 127 = 235 \text{ g/mol}$

$$s = 8,944 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L} \cdot 235 \text{ g/mol} = 2,102 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$



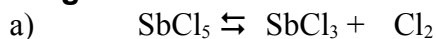


c) El cloruro de sodio es una sal muy soluble que se disuelve completamente, aportando a la disolución iones cloruro, que es un “ión común”. Según Le Châtelier, el equilibrio de solubilidad del AgCl se desplazará hacia la izquierda, por lo que disminuirá su solubilidad.

d) En la mayoría de las sales la solubilidad aumenta al aumentar la temperatura, ya que a mayor temperatura mayor vibración de los iones del cristal, de modo que es más fácil que el disolvente pueda separar los iones del cristal. También se puede plantear que la disolución de un sólido es un proceso endotérmico, por lo que al aumentar la temperatura según Le Châtelier el equilibrio se desplaza aumentando el producto de solubilidad.

### 2012-Junio

#### Pregunta A5.-



b) Inicial      0,5      0      0

Equilibrio    0,5-x      x      x

Definimos x como número de moles de  $\text{Cl}_2$  en equilibrio

Por enunciado en equilibrio  $0,5-x=0,436 \rightarrow x=0,064 \text{ mol}$

$$K_c = \frac{[\text{SbCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{SbCl}_5]} = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{(0,5-x)} = \frac{x^2}{V(0,5-x)} = \frac{0,064^2}{2 \cdot 0,436} = 4,7 \cdot 10^{-3}$$

c) El número de moles totales en equilibrio es  $n_T=0,5-x+x+x=0,5+x=0,564 \text{ mol}$

Utilizando la expresión para gases ideales  $P=n_T RT/V=0,564 \cdot 0,082 \cdot (273+200)/2=10,94 \text{ atm}$

#### Pregunta B2.-

a) La ecuación de velocidad tiene la expresión  $v=k[A]^\alpha[B]^\beta$

Con el segundo ensayo vemos que si [A] se duplica manteniendo constante [B], la velocidad se duplica, luego  $\alpha=1$

Con el tercer ensayo vemos que si [B] se duplica manteniendo constante [A], la velocidad se multiplica por 4, luego  $\beta=2$  b) La velocidad de reacción tiene unidades  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , y como el orden total de la reacción es 3, para que sea consistente en unidades tenemos que la constante cinética tiene que tener unidades  $\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , de modo que al multiplicarlo por  $(\text{mol/L})^3$  obtengamos las unidades de la velocidad.

Por lo tanto  $v=k[A][B]^2$

b) La velocidad de reacción tiene unidades  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , y como el orden total de la reacción es 3, para que sea consistente en unidades tenemos que la constante cinética tiene que tener unidades  $\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , de modo que al multiplicarlo por  $(\text{mol/L})^3$  obtengamos las unidades de la velocidad.

c) La velocidad de reacción es  $d[C]/dt$ , positiva en sentido directo, e igual entre distintos reactivos y productos según coeficientes estequiométricos. En este caso  $v=-d[A]/dt=-d[B]/dt=d[C]/dt$ , luego ambos reactivos se consumen igual de deprisa, ya que tienen los mismos coeficientes estequiométricos, aunque tengan distintos órdenes parciales.

d) Según la ecuación de Arrhenius  $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$  la constante depende de la temperatura, de la energía de activación, y de la constante A que es una constante que depende de frecuencia y orientación colisiones. Se puede pensar que A aumentará al añadir más reactivo ya que habrá más concentración y más frecuencia de colisiones, pero el valor de este factor pre-exponencial indica la frecuencia de colisiones para una concentración de reactivos de 1 mol/L (también tiene cierta dependencia con T); la variación con la concentración ya está reflejada en la ecuación de velocidad fuera de la constante de velocidad. Por lo tanto, si se añade más reactivo B, manteniendo constante la T, podemos considerar que no varían ni energía de activación ni la constante A, por lo que no variará la constante de velocidad k.

### 2012-Modelo

#### Pregunta 2A.-

a) Por tratarse de una reacción elemental, el orden coincide con la molecularidad (es una reacción

bimolecular), por lo que el orden respecto a cada uno de los reactivos es 1 y el orden total es 2.

b) Ecuación de velocidad  $v=k[O_3][O]$

c) Como la velocidad debe tener unidades de concentración/tiempo, la constante de velocidad en este caso debe tener unidades de concentración<sup>-1</sup>/tiempo, que con las unidades dadas será mol<sup>-1</sup>·L<sup>1</sup>·s<sup>-1</sup>

d) Como según la estequiometría de la reacción por cada mol que desaparece de O<sub>3</sub> se forman dos moles de O<sub>2</sub>, la velocidad de formación de O<sub>2</sub> será el doble que la de desaparición de O<sub>3</sub>.

### Pregunta 2B.-

a) Según Le Châtelier, al aumentar la temperatura el sistema se opondrá desplazando el equilibrio hacia donde absorbe energía, que como es un proceso exotérmico ( $\Delta H < 0$ ), será hacia la izquierda, reactivos. Por lo tanto la constante de equilibrio disminuirá, las concentraciones de A y B aumentan y de C disminuye.

b) Según Arrhenius  $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$  al aumentar la temperatura aumenta la constante de velocidad, por lo que aumenta la velocidad directa

c) Al aumentar el volumen a temperatura constante disminuye la presión (la reacción es en fase gaseosa), y según Le Châtelier el sistema se opondrá desplazando el equilibrio hacia donde haya mayor número de moles gaseosos, que en este caso es hacia la izquierda, reactivos. Las concentraciones de A y B aumentan y de C disminuye.

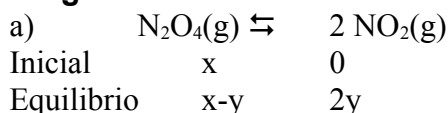
d) El valor de  $\Delta H$  para la reacción inversa será el mismo en valor absoluto que para la directa pero cambiado de signo.  $\Delta H_{r\text{ inversa}} = -\Delta H_{r\text{ directa}} = 150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

El valor de  $E_a$  para la reacción inversa será la suma de la  $E_a$  para la directa más  $\Delta H$  para la inversa, por lo que  $E_{a\text{ inversa}} = E_{a\text{ directa}} + \Delta H_{r\text{ inversa}} = 85 + 150 = 235 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Como  $E_a$  es mayor para la reacción inversa, según Arrhenius, la constante de velocidad para la reacción inversa será menor

### 2011-Septiembre

#### Pregunta 5A.-



Definimos x como número de moles iniciales de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e y como número de moles de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que han reaccionado en equilibrio.

El número de moles totales en equilibrio  $n_T = x - y + 2y = x + y$

Conocida la presión total, volumen y temperatura, podemos calcular el número de moles totales

$$n_T = PV/RT = 3,3 \cdot 10 / (0,082 \cdot 359) = 1,12 \text{ mol}$$

$$\text{Como } x = 0,7 \text{ mol, } 1,12 = 0,7 + y \rightarrow y = 0,42 \text{ mol}$$

$$[N_2O_4] = (0,7 - 0,42) / 10 = 0,028 \text{ M}$$

$$[NO_2] = 2 \cdot 0,42 / 10 = 0,084 \text{ M}$$

$$b) K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{0,084^2}{0,028} = 0,25$$

c) Podemos plantear como situación inicial el equilibrio final del apartado a o la situación inicial donde se introducen los 0,7 mol de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(g) : usamos esta última por ser más sencilla numéricamente, llamando y' al número de moles que han reaccionado en este nuevo equilibrio.

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(2y'/8)^2}{(0,7 - y')/8} = \frac{1}{8} \frac{4y'^2}{(0,7 - y')} = 0,25 \Rightarrow 4y'^2 + 2y' - 1,4 = 0$$

$$y' = \frac{-2 \pm \sqrt{2^2 - 4 \cdot 4 \cdot (-1,4)}}{8} = \frac{-2 \pm 5,14}{8} = 0,39 \text{ mol}$$

El número de moles totales en este nuevo equilibrio  $n_T = 0,7 + y' = 1,09 \text{ mol}$

$$P = nRT/V = 1,09 \cdot 0,082 \cdot 359 / 8 = 4 \text{ atm.}$$

Nota: Al comprimirse, según Le Châtelier, se desplazará hacia donde hay menor número de moles gaseosos, hacia reactivos. Se puede ver que ahora  $n(N_2O_4) = 0,7 - y' = 0,31 \text{ mol}$ , mayor que en el

equilibrio anterior donde eran 0,28 También se puede ver que  $y'$  es 0,39 menor que 0,42 en el equilibrio anterior.

### Pregunta 2B.-



$$K_s = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

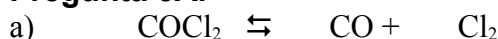
b)  $K_s = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$ ;  $1,8 \cdot 10^{-11} = 4s^3$ ;  $s = \sqrt[3]{1,8 \cdot 10^{-11}/4} = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

c) El ácido clorhídrico liberaría  $\text{H}^+$  que serían neutralizados al reaccionar con los hidroxilos ( $\text{OH}^-$ ). Por el principio de Le Châtelier, al desaparecer productos el equilibrio se desplazaría para oponerse hacia esa desaparición, hacia la derecha, y se disolvería más sal; la solubilidad aumenta.

d) El cloruro de magnesio se disolvería y aparecerían cationes  $\text{Mg}^{2+}$ . Por el principio de Le Châtelier, al aparecer productos el equilibrio se desplazaría para oponerse hacia esa aparición, hacia la izquierda, y se disolvería menos sal; la solubilidad disminuye.

### 2011-Junio

#### Pregunta 5A.-



Inicial  $x$   $0$   $0$

Equilibrio  $x-y$   $y$   $y$

Definimos  $x$  como número de moles iniciales de  $\text{COCl}_2$  e  $y$  como número de moles de  $\text{CO}$  y de  $\text{Cl}_2$  en equilibrio.

Masa molar  $\text{COCl}_2 = 12 + 16 + 2 \cdot 35,5 = 99$

Moles iniciales  $\text{COCl}_2 = x = 3,2/99 = 0,032 \text{ mol}$

El número de moles totales en equilibrio  $n_T = x - y + y + y = x + y$

Conocida la presión total, volumen y temperatura, podemos calcular el número de moles totales

$$n_T = PV/RT = (180/760) \cdot 5/0,082 \cdot 300 = 0,048 \text{ mol}$$

$$0,032 + y = 0,048 \rightarrow y = 0,048 - 0,032 = 0,016 \text{ mol}$$

$$P_{\text{COCl}_2} = \chi_{\text{COCl}_2} P_T = \frac{0,032 - 0,016}{0,048} \cdot 0,237 = 0,078 \text{ atm}; P_{\text{CO}} = 0,078 \text{ atm}; P_{\text{Cl}_2} = 0,078 \text{ atm}$$

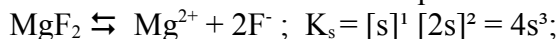
b)  $K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{COCl}_2}} = \frac{0,078 \cdot 0,078}{0,078} = 0,078$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta(n)} \Rightarrow K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta(n)}} = \frac{0,078}{(0,082 \cdot 300)^{(2-1)}} = 0,031$$

### 2011-Modelo

#### Pregunta 2A.-

d) Falsa. El producto de solubilidad es el producto de sus concentraciones molares en equilibrio elevadas a sus coeficientes estequiométricos por lo que en este caso



Dado que nos dan  $K_s$ , podemos calcular la concentración

$$s = \sqrt[3]{\frac{6,8 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,19 \cdot 10^{-3} \text{ M} \text{ Es falso ya que no es la indicada como solubilidad}$$

#### Pregunta 5A.-

a) Recipiente X



Inicial  $0,1$   $0$   $0$

Equilibrio  $0,1-x$   $x$   $x$

Definimos  $x$  como número de moles de  $\text{Cl}_2$  en equilibrio

Al reducirse en un 50% la cantidad de  $\text{PCl}_5$ , tenemos la mitad  $0,1/2 = 0,05 \text{ mol}$ , y  $x = 0,05 \text{ mol}$ .

El número total de moles de gas  $n_T = 0,1 - x + x + x = 0,1 + x = 0,15 \text{ mol}$

$$P = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,15 \cdot 0,082 \cdot 532}{1,2} = 5,45 \text{ atm en el recipiente X}$$

$$b) K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{(0,1-x)}{V}} = \frac{x^2}{V(0,1-x)} = \frac{0,05^2}{(1,2 \cdot (0,1-0,05))} = 0,042$$

c) Recipiente Y, similar a recipiente X, sólo que ahora  $x = 0,09$  (el 90% de 0,1)

El planteamiento para calcular el volumen es similar el utilizando en apartado b para calcular  $K_c$ : antes conocíamos el volumen y ahora conocemos  $K_c$ .

$$K_c = \frac{[PCl_3]'[Cl_2]'}{[PCl_5]'} = \frac{\frac{x'}{V'} \cdot \frac{x'}{V'}}{\frac{(0,1-x')}{V'}} = \frac{x'^2}{V'(0,1-x')} ; V' = \frac{0,09^2}{(0,042 \cdot (0,1-0,09))} = 19,3 L$$

d) El número total de moles de gas  $n_T = 0,1 - x + x + x = 0,1 + x = 0,19$  mol

$$P = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,19 \cdot 0,082 \cdot 532}{19,3} = 0,43 \text{ atm en el recipiente Y}$$

### Pregunta 1B.-

b) A la temperatura de ebullición el sistema se encuentra en equilibrio. Según Le Châtelier, ante un aumento de presión, el sistema en equilibrio evoluciona hacia donde hay menor número de moles gaseosos, es decir, hacia el agua líquida.

### Pregunta 2B.-

a) Al introducir en ambos casos 1 mol de compuesto en 1 L, la concentración inicial es la misma, y al ser la ecuación cinética en ambos casos del mismo orden, la velocidad inicial vendrá marcada por el valor de la constante cinética, mucho menor en R1 que en R2 (100 veces menor).

b) La constante de equilibrio de R1 es mucho mayor que de R2, por lo que el equilibrio está mucho más desplazado hacia los productos, habiendo menor concentración de reactivo A que de reactivo B, que inicialmente eran iguales.

c) El equilibrio es un proceso dinámico, donde se producen las reacciones inversa y directa. La velocidad de reacción es inferior a la inicial porque en el equilibrio las concentraciones de A y B han disminuido.

d) Por la ley de acción de masas se cumple que la constante de equilibrio es igual al cociente entre constante cinética directa e inversa, ya que en equilibrio velocidades directa e inversa coinciden

$$K_c = \frac{k_{directa}}{k_{inversa}}$$

$$k_{-1} = \frac{k_1}{K_1} = \frac{1}{50} ; k_{-2} = \frac{100}{2} \cdot 10^{-3} ; k_{-1} < k_{-2}$$

Cualitativamente vemos que aunque que  $k_1 < k_2$ , no podemos decir nada sobre las constantes cinéticas inversas sin tener en cuenta las constantes de equilibrio. Si ambas tuviesen la misma constante de equilibrio, tendríamos  $k_{-1} > k_{-2}$  pero con los valores de constantes de equilibrio del enunciado se obtiene este resultado.

## 2010-Septiembre-Fase General

### Problema 1A.-



Equilibrio            x            y

Definimos x como número de moles de  $NO_2$  en equilibrio e y como número de moles de  $N_2O_4$  en equilibrio.

Masa molar ( $NO_2$ ) =  $14 + 16 \cdot 2 = 46$

Masa molar ( $N_2O_4$ ) =  $14 \cdot 2 + 16 \cdot 4 = 92$

$m(NO_2) = 46 \text{ g/mol} \cdot x \text{ mol}$

$m(N_2O_4) = 92 \text{ g/mol} \cdot y \text{ mol}$

50% masa: Se puede plantear directamente que la mitad de la masa total,  $368/2 = 184 \text{ g}$  es de  $NO_2$  y

la mitad de  $N_2O_4$ , o matemáticamente

$$46x/368=92y/368; 46x=92y;$$

$$46x + 92y = 368$$

Sustituyendo:  $2 \cdot 92y = 368$ ;  $y = 2$  moles  $N_2O_4$ ;  $x = 4$  moles ( $NO_2$ )

La fracción molar de una mezcla gaseosa es el número de moles respecto al número de moles totales

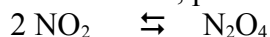
Número de moles totales  $n_T = x + y = 6$  mol

$$\chi_{NO_2} = \frac{4}{6} = 0,67 \quad \chi_{N_2O_4} = \frac{2}{6} = 0,33$$

$$b) \quad K_p = \frac{p(N_2O_4)}{p(NO_2)^2}; \text{ Como } p_i = P \cdot \chi_i \Rightarrow K_p = \frac{P \cdot \chi_{N_2O_4}}{(P \cdot \chi_{NO_2})^2} = \frac{1 \cdot 0,33}{(1 \cdot 0,67)^2} = 0,75$$

c) Cualitativamente aplicando Le Châtelier necesitamos desplazar el equilibrio hacia la derecha, productos, donde hay menor número de moles y en el mismo volumen habrá menos presión para la misma temperatura, luego la modificación tendrá que ser aumentar la presión.

Al no variar al temperatura, no varía la  $K_p$ , y lo que varía es la proporción de moles, por lo que algunos habrán reaccionado; pasan de 4 a 2.



Equilibrio inicial	4	2
Reaccionan	4-2	2+1
Equilibrio final	2	3

Número de moles totales  $n_T = x + y = 5$  mol

$$\chi_{NO_2} = \frac{2}{5} = 0,4 \quad \chi_{N_2O_4} = \frac{3}{5} = 0,6$$

$$K_p = \frac{\chi_{N_2O_4}}{P \cdot (\chi_{NO_2})^2} \Rightarrow P = \frac{1 \cdot 0,6}{0,75 \cdot (1 \cdot 0,4)^2} = 5 \text{ atm}$$

$$d) V = n_T RT / P = 5 \cdot 0,082 \cdot 330 / 5 = 27 \text{ L}$$

### Cuestión 2B.-

a) Equilibrio heterogéneo. Las sustancias sólidas se encuentran en exceso y por tanto sus concentraciones se mantienen constantes y se introducen en el valor de la constante, quedando la constante únicamente en función de las especies en estado gaseoso.

$$K_p = p(H_2O) \cdot p(CO_2)$$

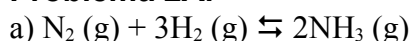
b) Según Le Châtelier, al aumentar la temperatura, el sistema evolucionará para oponerse a ese cambio, por lo que si es un proceso endotérmico se desplazará hacia los productos, consumiendo calor.

c) Por estar en fase sólida no forma parte de la constante, el cociente de reacción no se ve afectado por aumentar la cantidad de bicarbonato sódico ( $NaHCO_3$ ), por lo que no desplaza el equilibrio y por tanto no modifica la cantidad de  $CO_2$ .

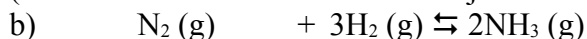
d) Según Le Châtelier, al eliminar productos, el sistema evolucionará para oponerse a ese cambio, por lo que el proceso se desplazará hacia los productos, produciendo más  $CO_2$ .

### 2010-Septiembre-Fase Específica

#### Problema 2A.-



(Curiosidad: esta reacción se daba ajustada en el enunciado del mismo examen, cuestión 2B)



Inicial	3,2	3	0
Equilibrio	$3,2 - x/2$	$3 - x/3$	x

Definimos x como número de moles de  $NH_3$  en equilibrio. Como  $x = 1,6$  mol

Equilibrio	$3,2 - 1,6/2$	$3 - (1,6)/3$	1,6
------------	---------------	---------------	-----

Equilibrio	2,4	0,6	1,6
------------	-----	-----	-----

En equilibrio hay 2,4 moles de N<sub>2</sub> y 0,6 de H<sub>2</sub>

c) La presión parcial es la presión asociada al número de moles de cada componente de la mezcla gaseosa  $P_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T$

$$P_{N_2} = \frac{n_{N_2} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2,4 \cdot 0,082 \cdot (273 + 200)}{14} = 6,65 \text{ atm}$$

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,6 \cdot 0,082 \cdot (273 + 200)}{14} = 1,66 \text{ atm}$$

$$P_{NH_3} = \frac{n_{NH_3} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1,6 \cdot 0,082 \cdot (273 + 200)}{14} = 4,43 \text{ atm}$$

$$d) K_p = \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2} \cdot (P_{H_2})^3} = \frac{(4,43)^2}{6,65 \cdot (1,66)^3} = 0,65$$

Conocido K<sub>p</sub> se calcula K<sub>c</sub> mediante la relación entre ellas.

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n(g)} \Rightarrow K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n(g)}} = \frac{0,65}{(0,082 \cdot (273 + 200))^{(2 - (3+1))}} = 977,8$$

### Cuestión 2B.-

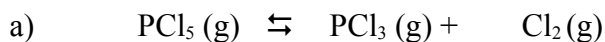
c) Según la ecuación de Arrhenius, la constante de velocidad aumenta con la temperatura

$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$  y la velocidad aumenta a mayor constante de velocidad. Cualitativamente al aumentar la temperatura aumenta el número de choques que superan la energía de activación y generan productos.

$$d) K_p = \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2} \cdot (P_{H_2})^3}; \text{ Como } p_i = P \cdot \chi_i \Rightarrow K_p = \frac{(P \cdot \chi_{NH_3})^2}{P \cdot \chi_{N_2} \cdot (P \cdot \chi_{H_2})^3} = \frac{1}{P^2} \cdot \frac{(\chi_{NH_3})^2}{\chi_{N_2} \cdot (\chi_{H_2})^3}$$

### 2010-Junio-Coincidentes

#### Problema 2A.-



Inicial	$n_0$	0	0
Equilibrio	$n_0(1-\alpha)$	$n_0\alpha$	$n_0\alpha$

Definimos  $n_0$  como el número de moles inicial de PCl<sub>5</sub> y  $\alpha$  como tanto por 1 que reaccionan

En equilibrio el número de moles gaseosos totales  $n_T = n_0(1-\alpha) + n_0\alpha + n_0\alpha = n_0(1+\alpha)$

En el recipiente A:  $n_0 = 0,1$  mol y  $\alpha = 0,5$

Utilizando la ley de los gases ideales  $P_T = n_T RT / V = (0,1(1+0,5) \cdot 0,082 \cdot 532) / 1,2 = 5,45$  atm

$$b) K_c = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{\frac{n_{PCl_3}}{V} \cdot \frac{n_{Cl_2}}{V}}{\frac{n_{PCl_5}}{V}} = \frac{1}{V} \cdot \frac{n_{PCl_3} \cdot n_{Cl_2}}{n_{PCl_5}} = \frac{1}{V} \cdot \frac{n_0 \cdot \alpha \cdot \alpha}{1-\alpha} = \frac{1}{1,2} \cdot \frac{0,1 \cdot 0,5 \cdot 0,5}{1-0,5} = 0,042$$

c) En el recipiente B:  $n_0 = 0,1$  mol y  $\alpha = 0,9$ . Utilizando la expresión del apartado b, conocida K<sub>c</sub>:

$$V = \frac{1}{K_c} \cdot \frac{n_0 \cdot \alpha \cdot \alpha}{1-\alpha} = \frac{1}{0,042} \cdot \frac{0,1 \cdot 0,9 \cdot 0,9}{1-0,9} = 19,23 \text{ L}$$

d) Utilizando la ley de los gases ideales  $P_T = n_T RT / V = (0,1(1+0,9) \cdot 0,082 \cdot 532) / 19,23 = 0,43$  atm

### 2010-Junio-Fase General

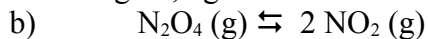
#### Problema 2A.-

a)  $V = m/d$

Masa molar (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) = 14·2 + 16·4 = 92

Masa en el reactor = 92 g/mol · 5 mol = 460 g

$V = 460 \text{ g} / 2,3 \text{ g/L} = 200 \text{ L}$



Inicial	5	0
---------	---	---

Equilibrio  $5-x/2$   $x$

Definimos  $x$  como número de moles de  $\text{NO}_2$  en equilibrio

Número de moles totales  $n_1=5-x/2 + x = 5 + x/2$  mol

En equilibrio podemos conocer el número de moles totales:

$$n_1 = PV/RT = 1 \cdot 200 / (0,082 \cdot 325) = 7,5 \text{ mol}$$

Igualando y despejando:  $7,5 = 5 + x/2$  ;  $x = 5$  mol

En equilibrio el número de moles de  $\text{N}_2\text{O}_4$  es 2,5, y el número de moles de  $\text{NO}_2$  es 5.

$$c) \quad K_p = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\left(\frac{n_{\text{NO}_2}RT}{V}\right)^2}{\frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}RT}{V}} = \frac{RT}{V} \cdot \frac{n_{\text{NO}_2}}{n_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{0,082 \cdot 325}{200} \cdot \frac{5^2}{2,5} = 1,33$$

d) Conocido  $K_p$  se calcula  $K_c$  mediante la relación entre ellas.

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n(g)} \Rightarrow K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n(g)}} = \frac{1,33}{(0,082 \cdot (325))^{(2-1)}} = 0,05$$

### Cuestión 1B.-

b) En el equilibrio velocidades directa e inversas son iguales. Según Le Châtelier, ante un aumento de temperatura, el sistema se opondrá desplazando el equilibrio hacia donde se absorbe calor, que al ser exotérmica, será hacia la izquierda, reactivos, por lo que aumentará más la velocidad inversa.

### Cuestión 2B.-

a) De acuerdo a Le Châtelier, al aumentar la presión con volumen y temperatura constante, el sistema intentará oponerse al cambio, para lo que intentará disminuir la presión disminuyendo el número de moles gaseoso totales desplazando el equilibrio hacia la derecha (productos, ozono)

b) De acuerdo a Le Châtelier, al aumentar la temperatura el sistema intentará disminuirla desplazando el equilibrio en el sentido en el que necesite energía térmica. Como la reacción es endotérmica ( $\Delta H > 0$ ), el equilibrio se desplazará hacia la izquierda (reactivos, oxígeno gas)

c) Los catalizadores afectan a la velocidad de la reacción pero no al equilibrio.

d) No se pregunta el efecto sobre el equilibrio, sino el efecto sobre la constante  $K_p$ . La constante  $K_p$  sólo depende de la temperatura y no variará por añadir ozono, aunque sí se modificará el equilibrio; de acuerdo a Le Châtelier, al añadir más productos, el sistema intentará oponerse al cambio, para lo que intentará disminuir la cantidad de productos desplazando el equilibrio hacia la izquierda (reactivos, oxígeno gas)

## 2010-Junio-Fase Específica

### Cuestión 1A.-

a) De acuerdo a la reacción, si fuese elemental el orden de reacción total es la suma de los exponentes en la ley de velocidad de reacción que es la suma de coeficientes estequiométricos de reactivos, que es uno.

De acuerdo a las unidades que tiene la constante cinética, para orden  $n$  tiene unidades de  $\text{mol}^{1-n} \cdot \text{L}^{n-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , por lo que en este caso  $n=2$ , y no es una reacción elemental.

b) De acuerdo a la Ley de Arrhenius, la constante cinética es  $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$  por lo que si disminuye la temperatura disminuirá la constante y por lo tanto la velocidad de reacción.

c) Por no ser una reacción elemental, ya que sólo en las reacciones elementales el orden de reacción coincide con la suma de coeficientes estequiométricos de reactivos de la reacción.

d) Si fuera de orden 1, las unidades de  $k$  serían  $\text{s}^{-1}$

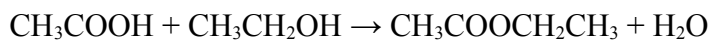
### Problema 2A.-

b) Masa molar  $\text{CH}_3\text{COOH} = 2 \cdot 16 + 2 \cdot 12 + 4 \cdot 1 = 60$

Masa molar  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 = 2 \cdot 16 + 4 \cdot 12 + 9 \cdot 1 = 88$

Número de moles  $\text{CH}_3\text{COOH} = 150/60 = 2,5$  mol

Número de moles  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 = 176/88 = 2$  mol



Inicial	2,5	x	0	0
Reaccionan	2,5-2	x-2	2	2
Equilibrio	0,5	x-2	2	2

Definimos x como número de moles de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  inicial

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]} \Rightarrow$$

$$5 = \frac{\frac{2}{V} \cdot \frac{2}{V}}{\frac{0,5}{V} \cdot \frac{x-2}{V}} \Rightarrow ; x-2 = \frac{2^2}{0,5 \cdot 5} ; x = 2 + 1,6 = 3,6 \text{ mol}$$

Masa molar  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} = 16 + 2 \cdot 12 + 6 \cdot 1 = 46$

Masa  $\text{CH}_3\text{OH} = 46 \text{ g/mol} \cdot 3,6 \text{ mol} = 165,6 \text{ g}$

b) La fracción molar de una mezcla gaseosa es el número de moles respecto al número de moles totales

Número de moles totales  $n_T = 0,5 + 3,6 - 2 + 2 + 2 = 6,1 \text{ mol}$

$$\chi_{\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3} = \frac{2}{6,1} = 0,33 ; \chi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2}{6,1} = 0,33 ; \chi_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{0,5}{6,1} = 0,08 ; \chi_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = \frac{1,6}{6,1} = 0,26$$

### Cuestión 2B.-

a)  $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$

b) Según Le Châtelier, al aumentar la temperatura el sistema se opone desplazando el equilibrio en el sentido en el que absorbe energía, que es el sentido endotérmico. Como a  $100^\circ\text{C}$  tiene color rojizo, está más desplazado hacia la izquierda, reactivos, por lo que en sentido directo será exotérmica.

c) Según Le Châtelier, al aumentar la presión a temperatura constante el sistema se opone desplazando el equilibrio hacia donde hay menor número de moles, que en este caso será hacia productos, que como es incoloro, el cambio que se apreciará es que la mezcla pierde color.

d) No se observará ningún cambio, ya que se mantendrá el equilibrio. El catalizador aumenta tanto la velocidad directa como la inversa.

### 2010-Modelo

#### Cuestión 3A.-

a) Falso, En los equilibrios heterogéneos, la constante solo depende las sustancias que se encuentren en el estado de agregación de mayor libertad, en el caso de equilibrio heterogéneos sólido-gas, las constantes de equilibrio solo depende de las sustancias que estén en estado gaseoso.

$$K_p = \frac{p(\text{CO}) \cdot p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}$$

b) Falso. Es un equilibrio heterogéneo sólido-gas y sólo depende de las sustancias en estado gaseoso.

c) Verdadero. Según Le Châtelier, al aumentar la presión en el sistema con volumen y temperatura constante, el sistema evoluciona para contrarrestarlo, por lo que el equilibrio se desplaza hacia la izquierda (reactivos) donde hay menor número de moles gaseosos.

#### Problema 1B.-

a)  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ .

Inicial 2 6 0

Equilibrio 2-x 6-3x 2x

Definimos 2x como número de moles de  $\text{NH}_3$  en equilibrio

Masa molar  $\text{NH}_3 = 14 + 3 = 17$

Moles  $\text{NH}_3 = 48,28 \text{ g} / 17 \text{ g/mol} = 2,84 \text{ mol}$

$2x = 2,84$ ;  $x = 2,84/2 = 1,42 \text{ mol}$

Moles  $\text{N}_2 = 2 - 1,42 = 0,58 \text{ mol}$



$$\text{Moles } H_2 = 6 \cdot 3 \cdot 1,42 = 1,74 \text{ mol}$$

$$\text{Masa molar } N_2 = 28$$

$$\text{Masa molar } H_2 = 2$$

$$\text{Masa } N_2 \text{ en equilibrio} = 28 \text{ g/mol} \cdot 0,58 \text{ mol} = 16,24 \text{ g}$$

$$\text{Masa } H_2 \text{ en equilibrio} = 2 \text{ g/mol} \cdot 1,74 \text{ mol} = 3,48 \text{ g}$$

$$b) \quad K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} = \frac{\left(\frac{n(NH_3)}{V}\right)^2}{\frac{n(N_2)}{V} \cdot \left(\frac{n(H_2)}{V}\right)^3} = \frac{\left(\frac{2,84}{100}\right)^2}{\frac{0,58}{100} \cdot \left(\frac{1,74}{100}\right)^3} = 26397$$

$$c) \quad \text{Número de moles totales } n_T = 2,84 + 0,58 + 1,74 = 5,16$$

$$P_T = n_T \cdot R \cdot T / V = 5,16 \cdot 0,082 \cdot (273 + 700) / 100 = 4,12 \text{ atm}$$

### 2009-Septiembre

#### Cuestión 3.-

b) Verdadero en lo referente a la constante de equilibrio, falso en lo referente a la constante de velocidad. La constante de equilibrio por definición es adimensional (cociente de concentraciones o de presiones), mientras que la constante de velocidad tiene dimensiones que dependen del orden total de reacción (n).

$$k(\text{velocidad}) = \text{mol}^{1-n} \cdot L^{n-1} \cdot s^{-1}$$

c) Verdadero en lo referente a la constante de velocidad, falso en lo referente a la constante de equilibrio. Según la ecuación de Arrhenius, la constante de velocidad aumenta al aumentar la temperatura

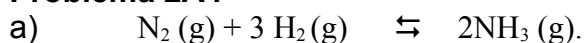
$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ . En el caso de la constante de equilibrio, la influencia de la temperatura sobre la constante depende del signo de la entalpía de la reacción:

Si  $\Delta H_R > 0$  (Reacción endotérmica), si T aumenta, la constante aumenta

Si  $\Delta H_R < 0$  (Reacción exotérmica), si T aumenta, la constante disminuye

d) Verdadero en lo referente a la velocidad de reacción, falso en lo referente a la constante de equilibrio. El uso de catalizadores positivos disminuye la energía de activación aumentando la velocidad de reacción, pero no afecta al equilibrio, siendo la constante de equilibrio únicamente función de la temperatura.

#### Problema 2A.-



$$\text{Inicial} \quad n_0 \quad 3n_0 \quad 0$$

$$\text{Equilibrio} \quad n_0 - n_0 \alpha \quad 3n_0 - 3n_0 \alpha \quad 2n_0 \alpha$$

Definimos  $n_0$  como número de moles de  $N_2$  inicial.

Se puede comprobar que  $\alpha$  es el tanto por uno de consumo de reactivos  $\alpha = 0,43$

$$\text{Tanto por uno consumo reactivos} = \frac{n_0 \alpha + 3 n_0 \alpha}{n_0 + 3 n_0} = \frac{4 n_0 \alpha}{4 n_0} = \alpha$$

El número de moles de  $NH_3$  en equilibrio es  $2 \cdot n_0 \cdot \alpha = 0,86 \cdot n_0$

$$\text{Masa molar } NH_3 = 14 + 3 = 17$$

$$\text{Moles } NH_3 = 10^6 \text{ g} / 17 \text{ g/mol} = 58824 \text{ mol}$$

$$0,86 \cdot n_0 = 58824; \quad n_0 = 58824 / 0,86 = 68400 \text{ mol}$$

El número de moles inicial de  $H_2$  será  $3 \cdot n_0 = 205200 \text{ mol}$

$$\text{Con la ley de los gases ideales, el volumen de } H_2 \text{ será } V = n \cdot R \cdot T / P = 205200 \cdot 0,082 \cdot (273 + 500) / 400 = 32517 \text{ L}$$

b) La fracción molar es el número de moles entre el número de moles totales

$$\text{Número de moles totales en equilibrio} = n_0 - n_0 \alpha + 3n_0 - 3n_0 \alpha + 2n_0 \alpha = 4n_0 - 2n_0 \alpha = 68400 \cdot (4 - 2 \cdot 0,43) = 214776 \text{ mol}$$

$$\chi_{NH_3} = \frac{58824}{214776} = 0,27$$

c) La  $K_p$  se mantendrá mientras no variemos la temperatura; cualitativamente podemos ver que si

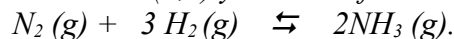
queremos que el equilibrio se desplace hacia la derecha (se consumen el 60% reactivos en lugar del 43%), habrá que aumentar la presión, de modo que el equilibrio se desplace hacia la derecha que es donde hay menor número de moles.

$$K_p = \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2} \cdot (P_{H_2})^3}; \text{ Como } p_i = P \cdot \chi_i \Rightarrow K_p = \frac{(P \cdot \chi_{NH_3})^2}{P \cdot \chi_{N_2} \cdot (P \cdot \chi_{H_2})^3} = \frac{1}{P^2} \cdot \frac{(\chi_{NH_3})^2}{\chi_{N_2} \cdot (\chi_{H_2})^3} \Rightarrow P = \sqrt{\frac{1}{K_p} \cdot \frac{(\chi_{NH_3})^2}{\chi_{N_2} \cdot (\chi_{H_2})^3}}$$

Tenemos que calcular las fracciones molares, pero en un nuevo equilibrio

Calculamos los valores numéricos de moles

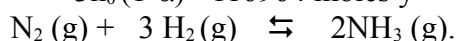
(Nota: podríamos intentar dejarlo en función de  $n_0'$ , ya que  $N_2$  y  $H_2$  sí seguirían en proporción estequiométrica 1:3, pero el  $NH_3$  tendría una relación que dependería del  $\alpha$  anterior (0,43) en lugar de la actual  $\alpha'$  (0,6) y sería confuso. Sería algo así



Eq.1 43%  $n_0'$   $3n_0'$   $2n_0'\alpha/(1-\alpha)$   
 Reacción  $n_0'(1-\alpha)$   $n_0'(1-\alpha)$   $(2n_0'\alpha/(1-\alpha))(1+2\alpha)$   
 ...)

En equilibrio 1 43%:  $n_0(1-\alpha) = 68400(1-0,43) = 38988$  moles

$$3n_0(1-\alpha) = 116964 \text{ moles y}$$



Eq.1 43% 38988 116964 58824  
 Reacción 38988(1- $\alpha'$ ) 116964(1- $\alpha'$ ) 58824(1+2 $\alpha'$ )

Llamamos  $\alpha'$  al tanto por uno que se consume de  $N_2$ , que coincide con el de reactivos,  $\alpha' = 0,6$

Reacción 38988(1-0,6) 116964(1-0,6) 58824(1+2·0,6)

Eq.2 60% 15595,2 46785,6 129412,8

En el segundo equilibrio, número de moles totales es  $n_1 = 15595,2 + 46785,6 + 129412,8 = 191793,6$

$$\chi_{NH_3} = \frac{129412,8}{191793,6} = 0,675; \chi_{N_2} = \frac{15595,2}{191793,6} = 0,081; \chi_{H_2} = \frac{46785,6}{191793,6} = 0,244$$

$$P = \sqrt{\frac{1}{1,55 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{(0,675)^2}{0,081 \cdot (0,244)^2}} = 2469 \text{ atm}$$

Valor más alto que las 400 atm iniciales, lo que es consistente con el principio de Le Châtelier.

## 2009-Junio

### Cuestión 2.-

i) Caso A.

Si la concentración de A en equilibrio disminuye al aumentar la temperatura, según Le Châtelier es porque la reacción en sentido directo que hace disminuir A se opone, luego en el sentido directo es endotérmica, y  $\Delta H > 0$

Si la concentración de A en equilibrio disminuye al aumentar la presión, según Le Châtelier es porque la reacción en sentido directo se opone, y como para oponerse tiene que haber un número menor de moles en los productos que en reactivos, el valor de  $a$  tiene que ser 3. Al pasar de 3 moles gaseosos a 2 moles gaseosos, se ordena y la entropía disminuye, por lo que  $\Delta S < 0$

Si  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S < 0$  y  $T > 0$  (Temperatura absoluta), por la definición de energía libre  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$  a cualquier temperatura. La reacción es no espontánea a cualquier temperatura.

i) Caso B.

Si la concentración de A en equilibrio aumenta al aumentar la temperatura, según Le Châtelier es porque la reacción en sentido inverso que hace aumentar A se opone, luego en el sentido inverso es endotérmica, y en sentido directo exotérmica, y  $\Delta H < 0$ .

Si la concentración de A en equilibrio aumenta al aumentar la presión, según Le Châtelier es porque la reacción en sentido inverso se opone, y como para oponerse tiene que haber un número menor de moles en los reactivos que en productos, el valor de  $a$  tiene que ser 1. Al pasar de 1 mol gaseoso a 2 moles gaseosos, se desordena y la entropía aumenta, por lo que  $\Delta S > 0$

Si  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$  y  $T > 0$  (Temperatura absoluta), por la definición de energía libre  $\Delta G = \Delta H -$

$\Delta S < 0$  a cualquier temperatura. La reacción es espontánea a cualquier temperatura.

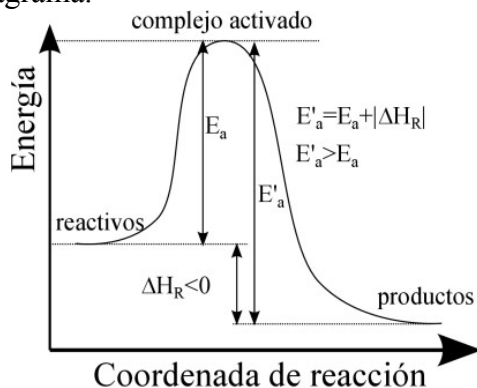
**Cuestión 3.-**

a) Verdadero. La presencia de catalizadores en una reacción solo modifica la velocidad de reacción variando la energía de activación. No modifica las variaciones de las funciones de estado, y por tanto, no modifica la constante de equilibrio que es función de la energía libre.

$$\Delta G = -RT \cdot \ln(K_p)$$

Desde el punto de vista cinético, la constante de equilibrio es el cociente entre la constante de velocidad de la reacción directa e inversa. La presencia de catalizador, modifica por igual la energía de activación de la reacción directa como de la inversa, y por tanto el cociente de las constantes cinéticas (constante de equilibrio) no se modifica.

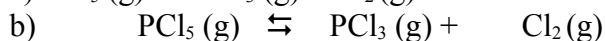
b) Verdadero, razonado con diagrama.



c) Verdadero. Según Le Châtelier, si la reacción es exotérmica ( $\Delta H < 0$ ), al aumentar la temperatura tenderá a oponerse a ese cambio, desplazándose el equilibrio en el sentido en el que absorbe calor, que será el sentido inverso (hacia los reactivos) ya que la reacción inversa será endotérmica.

d) Falso. En el equilibrio lo que son iguales son las velocidades de la reacción inversa y directa, pero necesariamente no las constantes cinéticas. Respecto a ser “siempre iguales”, si la temperatura es constante durante todo el proceso, al depender las constantes cinéticas de la temperatura, sí son constantes durante todo el proceso.

**Problema 2A.-**



Inicial  $n_0$  0 0

Equilibrio  $n_0 - x$  x x

Definimos  $n_0$  como el número de moles inicial de  $\text{PCl}_5$  y  $x$  como el número de moles de  $\text{PCl}_5$  que reaccionan.

Masa molar  $\text{PCl}_5 = 31 + 5 \cdot 35,5 = 208,5$

Número de moles iniciales de  $\text{PCl}_5 = n_0 = 20,85 / 208,5 = 0,1 \text{ mol}$

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{n_{\text{PCl}_3}}{V} \cdot \frac{n_{\text{Cl}_2}}{V}}{\frac{n_{\text{PCl}_5}}{V}} = \frac{1}{V} \cdot \frac{n_{\text{PCl}_3} \cdot n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{PCl}_5}} = \frac{1}{V} \cdot \frac{x \cdot x}{n_0 - x} \Rightarrow K_c \cdot V \cdot n_0 - K_c \cdot V \cdot x - x^2 = 0$$

Ecuación de segundo grado en  $x$ , sustituyendo y reordenando

$$-x^2 - 0,044 \cdot x + 0,0044 = 0$$

$$x = \frac{0,044 \pm \sqrt{(-0,044)^2 - 4 \cdot (-1) \cdot 0,0044}}{2 \cdot (-1)} ; x = \frac{0,044 \pm 0,14}{-2}$$

Tiene dos soluciones

$$x = (0,044 - 0,14) / -2 = 0,048 \text{ mol}$$

$$x = (0,044 + 0,14) / -2 = -0,092 \text{ mol}$$

Descartamos la negativa ya que en este caso no tiene sentido.

Las concentraciones molares, mol/L, son

$$[Cl_2] = 0,048/1 = 0,048 M; [PCl_3] = 0,048/1 = 0,048 M; [PCl_5] = (0,1 - 0,048)/1 = 0,052 M$$

c) El número de moles totales será  $n_T = 0,052 + 0,048 + 0,048 = 0,148$  mol

$$P = n_T \cdot R \cdot T / V = 0,148 \cdot 0,082 \cdot (273 + 250) / 1 = 6,35 \text{ atm}$$

d) La presión parcial es la presión asociada al número de moles de cada componente de la mezcla gaseosa  $P_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T$

$$P_{Cl_2} = \frac{n_{Cl_2} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,048 \cdot 0,082 \cdot (273 + 250)}{1} = 2,06 \text{ atm}$$

### 2009-Modelo

#### Cuestión 3.-

a) Es un equilibrio heterogéneo con sólidos y gases. La definición de las constantes solo es función de los componentes del equilibrio que estén en fase gaseosa..

$$K_p = \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}}$$

b) Las constantes de equilibrio solo son función de la temperatura, por lo tanto un aumento de presión no afecta al valor de  $K_p$ .

c) Disminuir el volumen implica aumentar la presión, y según Le Châtelier, si aumenta la presión sin cambiar temperatura, el sistema se opondrá al cambio, desplazando el equilibrio hacia donde haya menor número de moles gaseosos, que será hacia los reactivos, por lo que la cantidad de  $H_2$  disminuirá.

d) Según Le Châtelier, si aumenta la temperatura sin cambiar presión ni volumen, el sistema se opondrá al cambio, desplazando el equilibrio hacia donde se absorba calor, que como la reacción en sentido directo es endotérmica, será hacia los productos, por lo que aumentará la cantidad de  $H_2$  obtenida.

#### Problema 1B.-

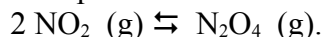
a) El número de moles totales es  $n_T = P \cdot V / R \cdot T = 6 \cdot 37,5 / 0,082 \cdot 343 = 8$  mol

Como en el equilibrio hay el mismo número de moles de cada componente, tenemos 4 moles de  $NO_2$  y 4 moles de  $N_2O_4$ ,

$$b) K_p = \frac{P_{N_2O_4}}{P_{NO_2}^2} = \frac{P \cdot \chi_{N_2O_4}}{(P \cdot \chi_{NO_2})^2} = \frac{1}{P} \cdot \frac{n_{N_2O_4}}{\left(\frac{n_{NO_2}}{n_T}\right)^2} = \frac{1}{6} \cdot \frac{4/8}{(4/8)^2} = \frac{1}{6} \cdot 2 = 1/3 = 0,33$$

c) Si la presión se reduce a la mitad ( $P' = P/2 = 6/2 = 3$  atm) sin variar la temperatura, no varía la  $K_p$ , pero se producirá un desplazamiento del equilibrio. Según Le Châtelier, al disminuir la presión, el sistema se opondrá al cambio desplazando el equilibrio hacia donde hay mayor número de moles gaseosos, que es en reactivos.

Si hacemos un planteamiento "habitual" con el número de moles



Inicial            4            4

Final             4+2x        4-x

Donde llamamos x al número de moles en que se reduce la cantidad de  $N_2O_4$

Ahora el número de moles totales  $n_T = 4 + 2x + 4 - x = 8 + x$

$$K_p = \frac{P'_{N_2O_4}}{P'^2_{NO_2}} = \frac{P' \cdot \chi_{N_2O_4}}{(P' \cdot \chi_{NO_2})^2} = \frac{1}{P'} \cdot \frac{n_{N_2O_4}}{\left(\frac{n_{NO_2}}{n_T}\right)^2} = \frac{1}{P'} \cdot \frac{4-x}{\left(\frac{4+2x}{8+x}\right)^2} = \frac{1}{P'} \cdot \frac{(4-x)(8+x)}{(4+2x)^2}$$

$$K_p \cdot P' \cdot (16 + 16x + 4x^2) = 32 + 4x - 8x - x^2$$

Sustituyendo  $K_p \cdot P' = 0,33 \cdot 3 = 1$

$$5x^2 + 20x - 16 = 0$$

$$x = \frac{-20 \pm \sqrt{20^2 - 4 \cdot 5 \cdot (-16)}}{2 \cdot 5} = \frac{-20 \pm 26,8}{10}$$

Dos soluciones, una negativa y la otra  $x = 0,7 \text{ mol}$

Vemos que llegamos a una expresión laboriosa para despejar  $x$ . Si pensamos que no se pide número de moles, sino que se nos pide fracción molar, y que la suma de todas las fracciones molares es uno, podemos plantearlo de manera más sencilla

$$\chi_{N_2O_2} + \chi_{N_2O_4} = 1;$$

$$K_p = \frac{\chi_{N_2O_4}}{P' \cdot (\chi_{NO_2})^2} \Rightarrow K_p \cdot P' = \frac{\chi_{N_2O_4}}{(\chi_{NO_2})^2} \Rightarrow \text{sustituyendo } 0,33 \cdot 3 = 1 = \frac{\chi_{N_2O_4}}{(\chi_{NO_2})^2} \Rightarrow \chi_{N_2O_4} = (\chi_{NO_2})^2$$

Llegamos a ecuación de segundo grado más sencilla  $(\chi_{NO_2})^2 + \chi_{NO_2} - 1 = 0$

$$\chi_{NO_2} = \frac{-1 \pm \sqrt{1^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-1)}}{2} = \frac{-1 \pm \sqrt{5}}{2}$$

Dos soluciones:  $0,62$  y  $-1,62$ . Ignoramos la negativa

$$\chi_{NO_2} = 0,62; \chi_{N_2O_4} = 0,38$$

Si se solicitase, se podría calcular  $x$  ahora, que vemos que es el valor calculado anteriormente.

$$0,62 = \frac{4 + 2x}{8 + x}; 4,96 + 0,62x = 4 + 2x; 0,96 = 1,38x; x = 0,96 / 1,38 = 0,7 \text{ mol}$$

Si se solicitase, se podría calcular el volumen total

$$n_T = 8 + x = 8,7 \text{ mol}$$

$$V = n_T RT / P = 8,7 \cdot 0,082 \cdot 343 / 3 = 81,56 \text{ L}$$

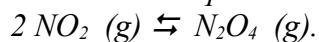
*Nota: un posible planteamiento sería decir "como la presión total se reduce a la mitad, son 3 atm, y como solamente se dice de manera explícita "la presión se reduce a la mitad", podemos asumir que  $V$  y  $T$  son constantes (dados en el enunciado), luego podemos calcular el nuevo número de moles totales según la ley de gases ideales".*

*Si hacemos eso  $n_T = PV / RT = 3 \cdot 37,5 / 0,082 \cdot 343 = 4 \text{ mol}$*

*(resultado lógico e incluso deducible sin cálculos: si  $V$  y  $T$  es constante, el número de moles total debe ser la mitad del que había inicialmente (8 mol) para que la presión sea la mitad)*

*El tema es que este resultado implica que el número de moles total se reduce al reducir la presión, no aumenta como se deduce aplicando Le Châtelier; se tendría que desplazar hacia productos que es donde hay menor número de moles gaseosos.*

*Si planteamos el nuevo equilibrio sería*



$$\text{Inicial} \quad 4 \quad 4$$

$$\text{Final} \quad 4 - 2x \quad 4 + x$$

*El nuevo número de moles totales en ese equilibrio sería  $n_T = 8 - x$ , y si es  $n_T = 4$  como hemos calculado, tendríamos que  $n(\text{NO}_2) = -4$  y  $n(\text{N}_2\text{O}_4) = 0!$*

*El resultado no tiene sentido, luego alguna de las premisas era errónea: no podemos asumir que  $V$  y  $T$  son constantes. Lo lógico es asumir  $T$  constante para poder reutilizar la constante de equilibrio, y que sea  $V$  variable: aproximadamente el  $V$  será el doble porque la  $P$  es la mitad, siendo  $T$  constante si el número de moles totales no varía mucho.*

## 2008-Septiembre

### Cuestión 3.-

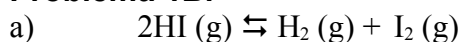
a) En la curva 2 la energía de activación es menor que en la curva 1, debido a la presencia de catalizadores. Los catalizadores son sustancias ajenas a la reacción que no se alteran en el proceso y que la presencia de pequeñas cantidades modifica la velocidad de reacción disminuyendo (catalizador positivo) o aumentando (catalizador negativo) la energía de activación del proceso, sin

alterar las variaciones de las funciones de estado.

b) Según la ecuación de Arrhenius,  $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$ , la constante de velocidad aumenta cuando disminuye la energía de activación, por lo que, para las mismas concentraciones iniciales, la velocidad será mayor en la curva 2.

c) Según la ecuación de Arrhenius, al aumentar la temperatura aumenta la constante de velocidad.

### Problema 1B.-



Inicial            3            0            0

Equilibrio       3-2x        x            x

Llamamos x al número de moles de I<sub>2</sub> que se forman

No se indica explícitamente si la constante proporcionada es K<sub>p</sub> ó K<sub>c</sub>; asumimos K<sub>c</sub>.

$$K_c = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)^2}{\left(\frac{3-2x}{V}\right)^2} = \frac{x^2}{(3-2x)^2}$$

Dos maneras de hacerlo

Método 1.  $K_c \cdot (9 + 4x^2 - 12x) = x^2$ ;  $(K_c \cdot 4 - 1)x^2 - 12 \cdot K_c x + 9 K_c = 0$

$$-0,9268 x^2 - 0,2196 x + 0,1647 = 0$$

$$x = \frac{0,2196 \pm \sqrt{(-0,2196)^2 - 4 \cdot (-0,9268) \cdot (0,1647)}}{2 \cdot (-0,9268)} = \frac{0,2196 \pm 0,8117}{-1,8536}$$

Dos soluciones: una negativa (-0,56) que ignoramos y x=0,32 mol

Método 2. (Más sencillo pero menos general)

$$K_c = \left(\frac{x}{3-2x}\right)^2; \sqrt{K_c} = \frac{x}{3-2x}; x = \frac{3\sqrt{K_c}}{1+2\sqrt{K_c}} = x = \frac{3\sqrt{0,0183}}{1+2\sqrt{0,0183}} = 0,32 \text{ mol}$$

Obtenemos 0,32 moles de H<sub>2</sub>

b) El número de moles totales es n<sub>T</sub>=3-2x+x+x=3 mol

La presión total es P=n<sub>T</sub>·R·T/V=3·0,082·700/5= 34,44 atm

c) Si se aumenta el volumen al doble manteniendo la temperatura, disminuirá la presión, y según Le Châtelier el sistema se opondrá al cambio, por lo cual el equilibrio se desplazará hacia donde haya mayor número de moles gaseosos, pero como hay igual número de moles, el cambio de presión no afecta al equilibrio. Lo que sí ocurre es que al cambiar el volumen, varía la concentración

$$[\text{HI}] = \frac{n_{\text{HI}}}{V} = \frac{3-2 \cdot 0,32}{5 \cdot 2} = 0,236 \text{ M}$$

### 2008-Junio

#### Cuestión 3.-

a) Verdadero. Según Le Châtelier, al aumentar la presión a temperatura constante el sistema se opondrá al cambio, por lo que el equilibrio se desplazará hacia donde haya menor número de moles gaseosos, en este caso hacia los productos.

b) Falso. En el equilibrio se siguen produciendo la reacción directa e inversa, pero a la misma velocidad.

c) Falso. La relación entre K<sub>p</sub> y K<sub>c</sub> es  $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n(g)}$  siendo en este caso

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{2-(2+1)} = K_c \cdot (RT)^{-1} = \frac{K_c}{RT}$$

, por lo que, dado que T es siempre positiva (temperatura absoluta), RT>1 y K<sub>p</sub> será siempre menor que K<sub>c</sub> a cualquier temperatura.

d) Falso, esa sería la K<sub>p</sub> de la reacción inversa. La expresión correcta para la reacción directa sería  $K_p = p^2(\text{SO}_3)/p^2(\text{SO}_2) \cdot p(\text{O}_2)$

## 2008-Modelo

### Cuestión 3.-

a) Exotérmica implica que la variación de entalpía es negativa,  $\Delta H < 0$ , ya que productos tienen menor energía que los reactivos.

b) Al ser la energía de activación alta, la velocidad de reacción será lenta, ya que según Arrhenius la constante de velocidad

será muy pequeña  $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

c) El proceso directo será más rápido que el inverso, ya que la energía de activación del proceso directo es menor (el proceso inverso será endotérmico)

d) Desde el punto de vista de equilibrio, como se trata de un proceso exotérmico, según Le Châtelier al aumentar la temperatura el sistema se opondrá desplazando el equilibrio hacia donde absorbe calor, en este sentido hacia los reactivos, se favorece el proceso inverso y no favorecerá la descomposición.

Desde el punto de vista de la cinética, según Arrhenius aumentar la temperatura aumentará la constante cinética y aumentará la velocidad de descomposición. Otra forma de explicarlo: si aumenta la temperatura, aumenta la energía cinética de las partículas reaccionantes, aumentando la energía de los choques entre ellas y por tanto aumentando el número de choques efectivos, lo cual produce un aumento de la velocidad.

## 2007-Septiembre

### Cuestión 3.-

a) Verdadero.  $\Delta n = 2 + 1 - 0 = 3$ . Aumenta el número de moléculas en estado gaseoso, por lo que aumenta el desorden y por tanto la entropía.

b) Falso.  $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n(g)}$ , y en este caso  $\Delta n = 3$ .

c) Falso. La constante de equilibrio depende de la temperatura, no de la presión, luego si la temperatura es constante,  $K_p$  será constante.

d) Verdadero. Si no es espontánea a temperatura ambiente, es porque  $\Delta G > 0$ . Como  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  y sabemos que  $\Delta S$  es positivo, implica que  $\Delta H$  tiene que ser necesariamente positivo, luego es endotérmica.

También se puede justificar que es la reacción inversa a la combustión de  $H_2$ . Como todas las combustiones son exotérmicas, la inversa será endotérmica.

### Cuestión 4.-

a) El orden total de la reacción es la suma de los órdenes respecto a cada uno de los reactivos, en este caso  $2 + 1 = 3$ . La ecuación de velocidad de la reacción es  $v = k[X]^2 \cdot [Y]$

b) Ya que por cada mol de productos  $X_2Y$ , desaparecen 2 moles de reactivo X, la relación entre las velocidades de formación de  $X_2Y$  y de desaparición de X será

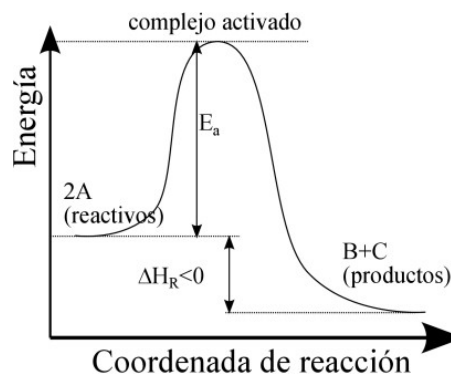
velocidad de desaparición de X = 2 velocidad de aparición de  $X_2Y$  (ó  $-\frac{d[X]}{dt} = 2 \frac{d[X_2Y]}{dt}$ )

c) La velocidad de reacción se puede expresar en unidades de concentración tiempo, por ejemplo  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Se trata de una reacción de orden 3, por tanto, las unidades de k son de  $\text{concentración}^{-2} \cdot \text{tiempo}^{-1}$ , de manera general tiene unidades  $k(\text{velocidad}) = \text{mol}^{1-n} \cdot \text{L}^{n-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , luego en este caso para  $n = 3$  las unidades son  $\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

d) La constante de velocidad depende de la temperatura, según la ecuación de Arrhenius, y de la energía de activación, que en este caso estará relacionada con la molecularidad y la presencia o no de catalizadores.

### Problema 1B.-

a)  $3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$   
 Inicial            2                    1                    3,2



Equilibrio  $2+1,4 \cdot 3/2$   $1+1,4/2$   $1,8=3,2-1,4$   
 Equilibrio  $4,1$   $1,7$   $1,8$

De acuerdo a la estequiometría de la reacción, por cada 2 moles de  $2\text{NH}_3$  que desaparezcan, aparecen 0,5 moles de  $\text{N}_2$  y 1,5 de  $\text{H}_2$ .

Número de moles de  $\text{H}_2$  en equilibrio = 4,1 mol

Número de moles de  $\text{N}_2$  en equilibrio = 1,7 mol

$$b) K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{\left(\frac{1,8}{25}\right)^2}{\frac{1,7}{25} \cdot \left(\frac{4,1}{25}\right)^3} = 17,28$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n(g)} = 17,28 \cdot (0,082 \cdot (273 + 400))^{(2 - (3 + 1))} = 5,67 \cdot 10^{-3}$$

### 2007-Junio

#### Cuestión 3.-

a) La concentración es el número de moles entre el volumen total. Por la estequiometría de la reacción, por cada mol de reactivo A que reacciona, reaccionarán 2 moles de reactivo B, por lo que su concentración variará más deprisa.

b) Si  $v$  se duplica al duplicar  $[A]$ :  $v \sim [A]$  y será Orden 1 respecto A.

Será de orden 0 respecto de B, ya que la concentración de B no interviene en la velocidad.

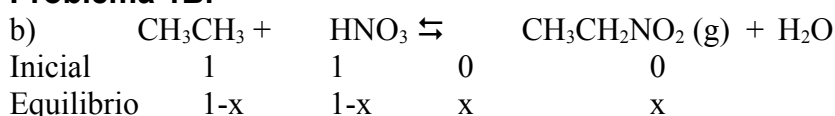
Ecuación cinética:  $v = k [A]$ .

c) La velocidad de reacción tendrá unidades de concentración  $\cdot$  tiempo<sup>-1</sup>, que podrían ser  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . La constante cinética  $k$  al ser de orden 1 tendrá unidades de  $\text{s}^{-1}$ .

d) Disminuir el volumen a temperatura constante implica aumentar la presión. Según Le Châtelier, el sistema se opondrá al cambio, por lo que desplazará el equilibrio hacia donde haya menor número de moles, en este caso reactivos, lo que quiere decir que la velocidad de reacción en sentido directo aumentará.

También se puede ver que una disminución del volumen produce un aumento de  $[A]$  ya que  $[A] = n_A/V$ , mientras que mantener la temperatura constante hace que  $k$  no varíe. Por lo tanto, la velocidad de reacción aumenta.

#### Problema 1B.-



Llamamos  $x$  al número de moles de nitroetano formados.

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{CH}_3] \cdot [\text{HNO}_3]} = \frac{\frac{n_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2}}{V} \cdot \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V}}{\frac{n_{\text{CH}_3\text{CH}_3}}{V} \cdot \frac{n_{\text{HNO}_3}}{V}} = \frac{x^2}{(1-x)^2}$$

$$0,050 = \left(\frac{x}{1-x}\right)^2; x = \frac{\sqrt{(0,050)}}{1 + \sqrt{(0,050)}} = 0,183 \text{ mol}$$

Masa molar  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2 = 2 \cdot 12 + 5 \cdot 1 + 14 + 2 \cdot 16 = 75$

Masa  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2 = 75 \text{ g/mol} \cdot 0,183 \text{ mol} = 13,7 \text{ g}$

### 2007-Modelo

#### Cuestión 3.-

a)  $\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

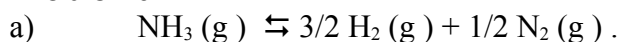
b) El producto de solubilidad es el producto de sus concentraciones molares en equilibrio elevadas a sus coeficientes estequiométricos por lo que en este caso  $K_s = [s] [s] = s^2$ ;

c) Según Le Châtelier, el equilibrio se desplaza para oponerse al cambio, luego ante un cambio de temperatura se desplaza en el sentido en el que absorbe calor, lo que quiere decir que es endotérmico.



d) El cloruro de sodio se disocia en iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$ . La presencia del ion común  $\text{Cl}^-$  desplaza el equilibrio hacia la izquierda, disminuyendo la solubilidad.

### Problema 2B.-



Inicial  $n_0$  0 0  
 Equilibrio  $n_0 - n_0 \alpha$   $(3/2)n_0 \alpha$   $(1/2)n_0 \alpha$

Llamamos  $n_0$  al número de moles iniciales de amoníaco, y  $\alpha$  al tanto por uno de disociación, en este caso  $\alpha=0,4$

Equilibrio  $0,6n_0$   $0,6n_0$   $0,2n_0$

La presión parcial es la presión asociada al número de moles de cada componente de la mezcla gaseosa  $P_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T$ , pero como no conocemos  $V$ , podemos obtener la presión parcial de la

relación entre la presión total y fracción molar  $P = P_i \cdot \chi_i$ ;  $P_i = \frac{P}{\chi_i}$

El número total de moles en equilibrio  $n_T = 0,6n_0 + 0,6n_0 + 0,2n_0 = 1,4n_0$

$$\chi_{\text{NH}_3} = \frac{0,6n_0}{1,4n_0} = 0,43; \chi_{\text{N}_2} = \frac{0,2n_0}{1,4n_0} = 0,14; \chi_{\text{H}_2} = \frac{0,6n_0}{1,4n_0} = 0,43$$

$$P_{\text{NH}_3} = 0,43 \cdot 1 = 0,43 \text{ atm}; P_{\text{N}_2} = 0,14 \cdot 1 = 0,14 \text{ atm}; P_{\text{H}_2} = 0,43 \cdot 1 = 0,43 \text{ atm}$$

b) Masa molar  $\text{NH}_3 = 14 + 3 = 17$

Número de moles iniciales de  $\text{NH}_3 = n_0 = 170/17 = 10 \text{ mol}$

Número de moles totales en equilibrio =  $1,4 n_0 = 14 \text{ mol}$

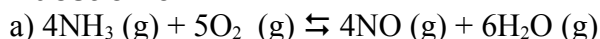
$$V = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{P} = \frac{14 \cdot 0,082 \cdot (273 + 400)}{1} = 772 \text{ L}$$

c)  $K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^{3/2} \cdot P_{\text{N}_2}^{1/2}}{P_{\text{NH}_3}} = \frac{0,43^{3/2} \cdot 0,14^{1/2}}{0,43} = 0,245$

d)  $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta(n)}$ ;  $K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta(n)} = 0,245 \cdot (0,082 \cdot (273 + 400))^{-(3/2 + 1/2 - 1)} = 4,4 \cdot 10^{-3}$

### 2006-Septiembre

#### Cuestión 3.-



b)  $K_c = \frac{[\text{NO}]^4 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^6}{[\text{NH}_3]^4 \cdot [\text{O}_2]^5}$

c) Aumentar la presión total a 298 K quiere decir a temperatura constante. Según Le Châtelier, el sistema se opondrá al cambio desplazando el equilibrio hacia donde haya menor número de moles gaseosos, en este caso, dado que se indica que a esa presión el agua es líquida, habrá menos moles en productos (4 frente a 9), y se desplazará hacia la derecha. Durante el aumento inicial de presión, mientras el agua esté en estado gaseoso, el número de moles gaseosos será menor en reactivos (9 frente a 10), y el equilibrio se desplazará hacia reactivos.

d) La constante de equilibrio depende de la temperatura, por lo que habría que modificar la temperatura. Al tener una entalpía negativa es exotérmica, luego según Le Châtelier, para que el equilibrio se desplace hacia la derecha habrá que disminuir la temperatura. Cambiar la temperatura y desplazar el equilibrio hacia la derecha implica aumentar el valor de la constante de equilibrio, para que haya mayor proporción de productos que de reactivos.

### 2006-Junio

#### Cuestión 2.-

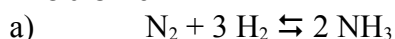
a)  $v = k[\text{A}]^2[\text{B}]$

b) La velocidad de reacción tiene unidades de concentración·tiempo<sup>-1</sup>, por ejemplo unidades mol·L<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>. La constante cinética en este caso tendrá unidades de concentración<sup>-2</sup>·tiempo<sup>-1</sup>, mol<sup>-2</sup>·L<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>.

c) Según Arrhenius un aumento de temperatura aumentará la constante cinética y aumentará la velocidad de reacción, ya que al ser el volumen constante no variará la concentración  $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

d) A temperatura constante no varía la constante cinética, pero un aumento de volumen disminuirá las concentraciones de A y B, por lo que disminuirá la velocidad de reacción.

### Problema 1B.-



Inicial            1    3    0

Equilibrio       1-x   3-3x   2x

Llamamos x al número de moles de  $N_2$  que han reaccionado.

El número de moles totales en equilibrio es  $n_T = 1 - x + 3 - 3x + 2x = 4 - 2x$

Como en equilibrio tenemos un 28% en mol de  $NH_3$ , que es precisamente su fracción molar

$$\chi_{NH_3} = 0,28 = \frac{2x}{4 - 2x}; 1,12 - 0,56x = 2x; x = \frac{1,12}{2,56} = 0,438 \text{ mol}$$

Número de moles de  $N_2$  en equilibrio =  $1 - 0,438 = 0,562 \text{ mol}$

Número de moles de  $H_2$  en equilibrio =  $3 - 3 \cdot 0,438 = 1,686 \text{ mol}$

Número de moles de  $NH_3$  en equilibrio =  $2 \cdot 0,438 = 0,876 \text{ mol}$

b) Número de moles totales en equilibrio  $n_T = 4 - 2 \cdot 0,438 = 3,124 \text{ mol}$

$P = n_T \cdot R \cdot T / V = 3,124 \cdot 0,082 \cdot 780 / 0,4 = 500 \text{ atm}$

$$c) K_p = \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2} \cdot (P_{H_2})^3}; \text{ Como } p_i = P \cdot \chi_i \Rightarrow K_p = \frac{(P \cdot \chi_{NH_3})^2}{P \cdot \chi_{N_2} \cdot (P \cdot \chi_{H_2})^3} = \frac{1}{P^2} \cdot \frac{(\chi_{NH_3})^2}{\chi_{N_2} \cdot (\chi_{H_2})^3}$$

$$K_p = \frac{1}{500^2} \cdot \frac{(0,876/3,124)^2}{(0,562/3,124) \cdot (1,686/3,124)^3} = 1,1 \cdot 10^{-5}$$

### 2006-Modelo

#### Cuestión 2.-

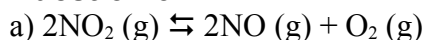
a) Falso. Según la estequiometría de la reacción, por cada mol que desaparece de B se forma un mol de P.

b) Verdadero. A medida que se forma el producto P disminuye la cantidad de reactivos A y B.

c) Falso. La constante de velocidad depende de la energía de activación y de la temperatura, no depende de la concentración de ningún reactivo.

d) Falso. El orden total de la reacción según la ecuación de velocidad coincide con el orden respecto a B que es 2.

#### Cuestión 3.-

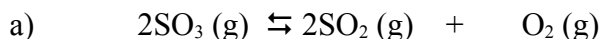


$$b) K_p = \frac{P_{NO} \cdot P_{O_2}}{(P_{NO_2})^2}$$

c) Según Le Châtelier, al aumentar la presión el sistema se opondrá al cambio desplazando el equilibrio hacia donde hay menor número de moles gaseosos, que en este caso es hacia la izquierda, reactivos.

d) Según Le Châtelier el sistema se opondrá al cambio desplazando el equilibrio hacia donde absorbe calor, y como el proceso es endotérmico, se desplazará hacia la derecha, productos. La constante de equilibrio, que es el cociente entre la velocidad directa e inversa, aumentará.

### Problema 2B.-



Inicial            0,04            0            0

Equilibrio       0,028 = 0,04-x    x            x/2

Llamamos x al número de moles de  $SO_3$  que se disocian,  $x = 0,04 - 0,028 = 0,012 \text{ mol}$

$$K_c = \frac{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}{[SO_3]^2} = \frac{(0,012/3)^2 \cdot 0,006/3}{(0,028/3)^2} = 3,7 \cdot 10^{-4}$$

$$b) K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta(n)} = 3,7 \cdot 10^{-4} \cdot (0,082 \cdot 900)^{2+1-2} = 0,027$$

### 2005-Septiembre

### Cuestión 2.-

- a) Verdadero. Según la estequiometría de la reacción ajustada por cada mol de NO<sub>2</sub> que desaparece también desaparece otro mol de CO  
 b) Falso. La constante de velocidad depende de la temperatura según la Ley de Arrhenius

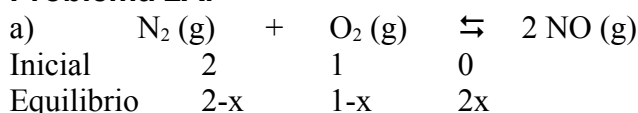
$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

- c) Verdadero. Según la ecuación de velocidad el orden total de la reacción es igual al orden respecto a NO<sub>2</sub> que es 2.

- d) Falso. La velocidad tiene unidades de concentración·tiempo<sup>-1</sup>, por lo que al ser de orden dos, la constante tendrá unidades de concentración<sup>-1</sup>·tiempo<sup>-1</sup>.

$$k = \frac{v}{[NO_2]^2} = \frac{\text{concentracion} \cdot \text{tiempo}^{-1}}{\text{concentracion}^2} = \text{concentracion}^{-1} \cdot \text{tiempo}^{-1}, \text{ por ejemplo } \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

### Problema 2A.-



Llamamos x al número de moles de N<sub>2</sub> que han reaccionado.

$$K_c = \frac{[NO]^2}{[N_2] \cdot [O_2]} = \frac{(2x/2)^2}{(2-x)/2 \cdot (1-x)/2} = \frac{4 \cdot x^2}{2-2x-x+x^2}; 8,8 \cdot 10^{-4} \cdot (2-3x+x^2) - 4x^2 = 0$$

$$-3,99824x^2 - 0,00264x + 0,00176 = 0$$

$$x = \frac{0,00264 \pm \sqrt{(-0,00264)^2 - 4 \cdot (-3,99824) \cdot 0,00176}}{2 \cdot (-3,99824)} = \frac{0,00264 \pm 0,16779}{-7,99648}$$

*Dos soluciones, una negativa que ignoramos y otra positiva x = 0,02 mol*

- b) La presión parcial es la presión asociada al número de moles de cada componente de la mezcla gaseosa  $P_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T$

$$P_{N_2} = \frac{n_{N_2} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{(2-0,02) \cdot 0,082 \cdot (273+1930)}{2} = 178,8 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = \frac{n_{O_2} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{(1-0,02) \cdot 0,082 \cdot (273+1930)}{2} = 88,5 \text{ atm}$$

$$P_{NO} = \frac{n_{NO} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{(2 \cdot 0,02) \cdot 0,082 \cdot (273+1930)}{2} = 3,6 \text{ atm}$$

La constante K<sub>p</sub> la podemos obtener a partir de K<sub>c</sub> proporcionada, ya que como Δn=0 coincide con K<sub>p</sub>

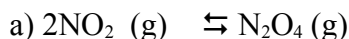
$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = 8,8 \cdot 10^{-4} \cdot (0,082 \cdot (273+1930))^{2-(1+1)} = 8,8 \cdot 10^{-4}$$

Se puede comprobar que se obtiene aproximadamente el mismo resultado con las presiones

parciales calculadas  $K_p = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2} \cdot P_{O_2}} = \frac{3,6^2}{178,8 \cdot 88,5} = 8,2 \cdot 10^{-4}$

### 2005-Junio

#### Cuestión 3.-

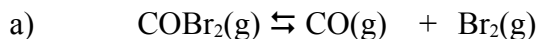


- b) Según Le Châtelier, al disminuir la temperatura el sistema se opondrá al cambio desplazando el equilibrio en el sentido en el que se desprenda calor, por lo que si se dimeriza y se desplaza a la derecha, en sentido directo es la reacción es exotérmica.

- c) Al disminuir el volumen a temperatura constante aumenta la presión. Según Le Châtelier, al aumentar la presión el sistema se opondrá desplazando el equilibrio hacia donde haya menor número de moles gaseosos, en este caso hacia la derecha, productos.

- d) Según Le Châtelier, al disminuir la presión el sistema se opondrá desplazando el equilibrio hacia donde haya mayor número de moles gaseosos, en este caso hacia la izquierda, reactivos.

### Problema 2B.-



Inicial            2            0            0

Equilibrio        2-x        x            x

Llamamos x al número de moles de  $\text{Br}_2$  formados.

$$K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{Br}_2]}{[\text{COBr}_2]} = \frac{x/2 \cdot x/2}{(2-x)/2}; 0,09 \cdot 2 \cdot (2-x) = x^2; x^2 + 0,18x - 0,36 = 0$$

$$x = \frac{-0,18 \pm \sqrt{0,18^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,36)}}{2} = \frac{-0,18 \pm 1,21}{2}$$

*Dos soluciones, una negativa que ignoramos, y otra  $x = 0,52 \text{ mol}$*

b) El número de moles totales en el equilibrio  $n_T = 2-x+x+x = 2+x = 2,52 \text{ mol}$

$$P = n_T \cdot R \cdot T / V = 2,52 \cdot 0,082 \cdot (273+73) / 2 = 35,7 \text{ atm}$$

c)  $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta(n)} = 0,09 \cdot (0,082 \cdot (273+73))^{1+1-(1)} = 2,55$

### 2005-Modelo

#### Cuestión 2.-

a) Las unidades de la velocidad de reacción son concentración·tiempo<sup>-1</sup>, por ejemplo mol·L<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>.

b)  $v = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}]$  por ser un proceso elemental.

c) La molecularidad es el número de moléculas que deben chocar para que se produzca un choque efectivo. En este caso y teniendo en cuenta que es un proceso elemental, la molecularidad es 2, porque son el número de moléculas que reaccionan.

El orden parcial respecto de un reactivo es el coeficiente al que esta elevada la concentración de este en la ecuación integrada de velocidad. Respecto de A es 1 y respecto de B también es 1. Al ser un proceso elemental los ordenes parciales coinciden con los coeficientes estequiométricos (ecuación de velocidad).

d) Sí se modifica, ya que la constante de velocidad depende de la temperatura según la Ley de

Arrhenius  $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

#### Cuestión 3.-

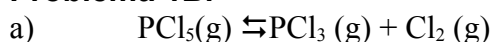
a) La magnitud relacionada con intercambio de calor es  $\Delta H_r^\circ$ , que al ser negativo implica que la reacción desprende calor, es exotérmica en sentido directo.

b) La magnitud relacionada con espontaneidad es  $\Delta G_r^\circ$ , que al ser negativo implica que sí es espontánea en sentido directo, se formará  $\text{NH}_3$ .

c) La magnitud relacionada con velocidad de reacción es  $E_a$  (energía de activación), que al ser muy alta hará que la reacción sea lenta.

d) La magnitud relacionada con efecto de la presión es  $K_p$ , que al ser muy alta indica que el equilibrio está muy desplazado hacia la derecha, productos. Si aumentamos la presión, según Le Châtelier, el sistema se opondrá desplazando el equilibrio hacia donde hay menor número de moles gaseosos, en este caso hacia la derecha, productos.

### Problema 1B.-



Inicial            1            0            0

Equilibrio        1-x        x            x

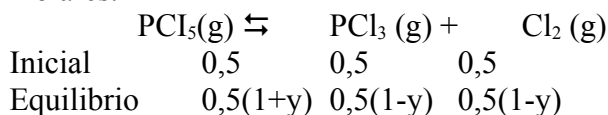
Llamamos x al número de moles de  $\text{Cl}_2$  formados (que en este caso como número de moles inicial es 1, coincide con el tanto por uno de descomposición). Usamos moles porque nos simplifica cálculo de fracciones molares.

Como en equilibrio la mezcla es equimolecular, la fracción molar de cada uno de los compuestos es 1/3. El número de moles totales en equilibrio  $n_T = 1-x+x+x = 1+x$

$$\chi_{\text{Cl}_2} = \frac{x}{1+x} = \frac{1}{3}; 3x = 1+x; x = \frac{1}{2} = 0,5 \text{ mol}$$

$$K_p = \frac{P_{PCl_3} \cdot P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}}; \text{ como } P_i = P \cdot \chi_i; K_p = \frac{P \cdot 1/3 \cdot P \cdot 1/3}{P \cdot 1/3} = P \cdot 1/3 = 1 \cdot 1/3 = 0,33$$

b) Si aumenta la presión, manteniéndose la temperatura, no varía la constante de equilibrio, pero según Le Châtelier éste se desplazará hacia donde haya menor número de moles gaseosos, en este caso hacia la izquierda, reactivos, por lo que sabemos que tendremos menos de 0,5 moles de  $Cl_2$ . Podemos partir de la situación inicial con 1 mol de  $PCl_5$ , o del equilibrio anterior equimolar. Utilizamos tanto por uno y no número de moles porque nos simplificará el cálculo de fracciones molares.



Llamamos y al tanto por uno de moles de  $Cl_2$  que desaparecen respecto a situación equimolecular.

En el nuevo equilibrio a 10 atm el número de moles totales  $n_T = 0,5(3-y)$

$$\chi_{PCl_3} = \chi_{Cl_2} = \frac{0,5(1-y)}{0,5(3-y)} = \frac{1-y}{3-y}; \chi_{PCl_5} = \frac{0,5(1+y)}{0,5(3-y)} = \frac{1+y}{3-y}$$

$$K_p = \frac{P \cdot \chi_{PCl_3} \cdot P \cdot \chi_{Cl_2}}{P \cdot \chi_{PCl_5}} = P \frac{\frac{1-y}{3-y} \cdot \frac{1-y}{3-y}}{\frac{1+y}{3-y}} = \frac{P}{3-y} \cdot \frac{(1-y)^2}{1+y}$$

$$0,33(3-y)(1+y) = 10(1-2y+y^2); 1-0,33y+y-0,33y^2 = 10-20y+10y^2;$$

$$\begin{aligned} & 10,33y^2 - 20,67y + 9 = 0 \\ & y = \frac{20,67 \pm \sqrt{(-20,67)^2 - 4 \cdot 10,33 \cdot 9}}{2 \cdot 10,33} = \frac{20,67 \pm 7,44}{20,66} \end{aligned}$$

Dos soluciones, ambas positivas  $y = 1,36$  e  $y = 0,64$

La solución 1,36 no tiene sentido en este caso ya es un tanto por uno de disminución

La nueva composición del equilibrio será:

En número de moles total  $n_T = 0,5(3-0,64) = 1,18$  mol

Número de moles de  $PCl_5 = 0,5(1+0,64) = 0,82$  mol

Número de moles de  $PCl_3 = 0,5(1-0,64) = 0,18$  mol

Número de moles de  $Cl_2 = 0,5(1-0,64) = 0,18$  mol

$$\chi_{PCl_3} = \chi_{Cl_2} = \frac{0,18}{1,18} = 0,15; \chi_{PCl_5} = \frac{0,82}{1,18} = 0,69$$

## 2004-Septiembre

### Cuestión 1.-

a)  $K_p = \frac{1}{(P_{CH_2=CH_2})^n}$  ya que el polímero forma una fase sólida

c) Según Le Châtelier, al aumentar la temperatura el sistema se opondrá desplazando el equilibrio hacia donde absorbe calor, y como la reacción es exotérmica, será hacia la izquierda, reactivos, por lo que disminuye la obtención de polietileno (producto).

d) Según Le Châtelier, al aumentar la presión a temperatura constante el sistema se opondrá desplazando el equilibrio hacia donde haya menor número de moles gaseosos, que será hacia la derecha, productos, por lo que aumenta la obtención de polietileno.

### Cuestión 3.-

a) Falso. Según la estequiometría de la reacción, por cada mol que desaparece de A desaparece otro mol de B.

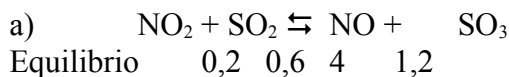
b) Verdadero. El número de moles gaseosos es igual en reactivos y productos, pero aumentar la presión a temperatura constante implica disminuir el volumen, por lo que la concentración de A será mayor y por la ecuación de velocidad aumentará.

$$[A] = \frac{n_A}{V_T} = \frac{n_A \cdot P}{n_T RT}$$

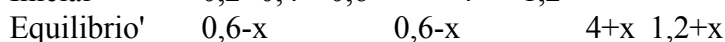
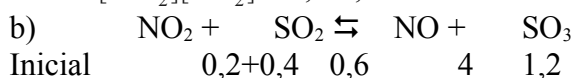
c) Falso. La constante de velocidad de reacción sólo depende de la temperatura, pero la velocidad sí depende de la concentración, y a medida que esta disminuye disminuye también la velocidad.

d) Falso. Según Arrhenius  $k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$ , al aumentar la temperatura aumenta la constante de velocidad y por lo tanto de la velocidad de reacción.

### Problema 2A.-



$$K_c = \frac{[\text{NO}][\text{SO}_3]}{[\text{NO}_2][\text{SO}_2]} = \frac{4 \cdot 1,2}{0,2 \cdot 0,6} = 40$$



Llamamos x al número de moles de  $\text{NO}_2$  que reaccionan de los 0,4 añadidos.

$$K_c = \frac{[\text{NO}][\text{SO}_3]}{[\text{NO}_2][\text{SO}_2]}; 40 = \frac{(4+x)(1,2+x)}{(0,6-x)^2}; 40(0,36 - 1,2x + x^2) = 4,8 + 5,2x + x^2$$

$$14,4 - 48x + 40x^2 = 4,8 + 5,2x + x^2; -39x^2 + 53,2x - 9,6 = 0$$

$$x = \frac{-53,2 \pm \sqrt{53,2^2 - 4 \cdot (-39) \cdot (-9,6)}}{2 \cdot (-39)} = \frac{-53,2 \pm 36,5}{-78}$$

*Dos soluciones, una negativa y  $x = 0,214 \text{ mol}$*

Como  $V = 1 \text{ L}$ , tenemos

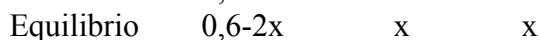
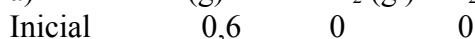
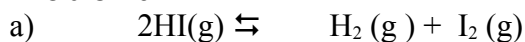
$$[\text{NO}_2] = [\text{SO}_2] = 0,6 - 0,214 = 0,386 \text{ M}$$

$$[\text{NO}] = 4 + 0,214 = 4,214 \text{ M}$$

$$[\text{SO}_3] = 1,2 + 0,214 = 1,414 \text{ M}$$

### 2004-Junio

#### Problema 1B.-



Llamamos x al número de moles de  $\text{I}_2$  formados.

Como el volumen es un litro, numéricamente coinciden número de moles y concentración molar.

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{x^2}{(0,6-2x)^2}; 0,0156(0,6-2x)^2 = x^2$$

$$0,0156(0,36 - 2,4x + 4x^2) = x^2; 0,005616 - 0,03744x + 0,0624x^2 = x^2$$

$$0,9376x^2 + 0,03744x - 0,005616 = 0$$

$$x = \frac{-0,03744 \pm \sqrt{0,03744^2 - 4 \cdot (-0,005616) \cdot 0,9376}}{2 \cdot 0,9376} = \frac{-0,03744 \pm 0,14988}{1,8752}$$

*Dos soluciones, una negativa que descartamos y  $x = 0,06 \text{ moles}$*

$$[\text{I}_2] = [\text{H}_2] = 0,06 \text{ M}$$

$$[\text{HI}] = 0,6 - 2 \cdot 0,06 = 0,48 \text{ M}$$

b)  $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta(n)}$ ; Como  $\Delta(n) = 2 - 2 = 0$ ,  $K_p = K_c = 0,0156$

c)  $P = n_T R \frac{T}{V} = \frac{(0,48 + 0,06 + 0,06) \cdot 0,082 \cdot (273 + 400)}{1} = 33,11 \text{ atm}$

### 2004-Modelo

#### Cuestión 2.-

a) La velocidad tiene unidades de concentración·tiempo<sup>-1</sup>, luego para esa ecuación de velocidad la

constante tendrá que tener unidades de concentración<sup>-3</sup>·tiempo<sup>-1</sup>  
 como por ejemplo L<sup>3</sup>·mol<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup>

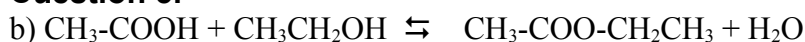
b) El orden total de la reacción es 4 (suma de los exponentes de la ecuación de velocidad). El orden parcial respecto a HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> es 1, respecto a HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> es 2, y respecto a H<sup>+</sup> es 1 (sus exponentes en la ecuación de velocidad)

c) La constante de velocidad depende según la Ecuación de Arrhenius  $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$  de la temperatura, y de la energía de activación.

d) Mediante un catalizador positivo que disminuya la energía de activación, aumentando la constante de velocidad.

### 2004-Modelo

#### Cuestión 5.-



Para aumentar la cantidad de productos tendríamos que desplazar el equilibrio hacia la derecha, lo que podríamos conseguir eliminando productos a medida que se producen, o aumentando las concentraciones de los reactivos.

### 2003-Septiembre

#### Cuestión 3.-

a)  $[A]=n(A)/V$ , si V disminuye a la mitad, [A] es el doble y la velocidad también se duplica.

b) La velocidad no varía si varían [C] y [D] ya que sólo depende de [A]

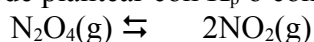
c) Aumenta la velocidad ya que disminuye la energía de activación y aumenta la constante de velocidad, ya que según ecuación de Arrhenius  $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$

d) Aumenta la velocidad ya que aumenta la constante de velocidad según ecuación de Arrhenius. También se puede explicar el aumento de velocidad ya que el aumento de temperatura aumenta el número de choques eficaces.

#### Problema 2B.-

a)  $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta(n)}$ ; Como  $\Delta(n) = 2 - 1 = 1$ ,  $K_c = 0,249 \cdot (0,082 \cdot 305)^{-1} = 9,956 \cdot 10^{-3} \approx 0,01$

b) Se puede plantear con K<sub>p</sub> ó con K<sub>c</sub>, lo hacemos con K<sub>p</sub>



Inicial            1            0

Equilibrio       1-x        2x

Llamamos 2x al número de moles de NO<sub>2</sub> que se forman.

El número de moles totales en el equilibrio  $n_T = 1-x+2x=1+x$

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(P \cdot \chi_{\text{NO}_2})^2}{P \cdot \chi_{\text{N}_2\text{O}_4}} = P \cdot \frac{\left(\frac{2x}{1+x}\right)^2}{\frac{1-x}{1+x}} = (1+x) \frac{RT}{V} \cdot \frac{4x^2}{(1-x)(1+x)} = \frac{RT}{V} \cdot \frac{4x^2}{1-x}$$

$$\frac{0,249 \cdot 22}{0,082 \cdot 305 \cdot 4} \cdot (1-x) = x^2; x^2 + 0,05476x - 0,05476 = 0$$

$$x = \frac{-0,05476 \pm \sqrt{0,05476^2 - 4 \cdot (-0,05476)}}{2} = \frac{-0,05476 \pm 0,4712}{2}$$

Dos soluciones, una negativa que ignoramos y la otra  $x = 0,208 \text{ mol}$

$$\chi_{\text{NO}_2} = \frac{2x}{1+x} = \frac{2 \cdot 0,208}{1+0,208} = 0,344 = 34,4 \%$$

$$\chi_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-x}{1+x} = \frac{1-0,208}{1+0,208} = 0,656 = 65,6 \%$$

c)  $P = n_T RT/V = (1+0,208) \cdot 0,082 \cdot 305/22 = 1,373 \text{ atm}$

### 2003-Junio

#### Cuestión 3.-

- a) Falso. La constante de equilibrio es un cociente entre velocidades, concentraciones, presiones y siempre es positiva, no tiene sentido negativa.  
 b) Falso. Según Le Châtelier, al aumentar la temperatura el sistema se opone al cambio desplazando el equilibrio hacia donde se absorbe energía, que si es exotérmica es hacia los reactivos.  
 c) Verdadero. Según Le Châtelier, al modificar la presión el sistema se opone al cambio desplazando el equilibrio hacia donde hay menor número de moles gaseosos, pero como el número es el mismo, no hay modificación, y el equilibrio es independiente de la presión si  $\Delta n=0$ .  
 d) Falso. La constante de equilibrio sólo depende de la temperatura, no depende de la presión. Al disminuir el volumen a temperatura constante aumentamos la presión, y según Le Châtelier, al modificar la presión el sistema se opone al cambio desplazando el equilibrio hacia donde hay menor número de moles gaseosos, que será hacia reactivos si únicamente hay gases en productos.

### Problema 2B.-



Inicial  $n_0$  0 0

Equilibrio  $n_0(1-\alpha)$   $n_0\alpha$   $n_0\alpha$

Llamamos  $n_0$  al número de moles iniciales de  $\text{PCl}_5$  y  $\alpha$  al tanto por uno de disociación.

Número de moles totales en el equilibrio  $n_T = n_0(1-\alpha) + n_0\alpha + n_0\alpha = n_0(1+\alpha)$

En el equilibrio  $n_T = PV/RT$ , luego  $n_0(1+\alpha) = 2 \cdot 0,5 / (0,082 \cdot (273+300))$

Masa molar  $\text{PCl}_5 = 31 + 5 \cdot 35,5 = 208,5 \text{ g/mol}$

$n_0 = 3 \text{ g} / 208,5 \text{ g/mol} = 0,0144 \text{ mol}$

$0,0144(1+\alpha) = 0,0213$ ;  $\alpha = 0,0213 / 0,0144 - 1 = 0,479 = 47,9\%$

b) 
$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{P \cdot \chi_{\text{PCl}_3} \cdot P \cdot \chi_{\text{Cl}_2}}{P \cdot \chi_{\text{PCl}_5}} = P \frac{(\alpha)^2}{(1+\alpha)(1-\alpha)} = P \frac{\alpha^2}{(1-\alpha^2)} = \frac{2 \cdot 0,479^2}{(1-0,479^2)} = 0,596$$

### 2003-Modelo

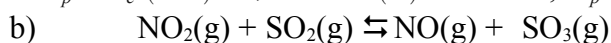
#### Cuestión 2.-

- a) Según Le Châtelier, al añadir  $\text{Cl}_2$  que es un reactivo (a volumen constante), aumentará la presión y el sistema se opondrá desplazando el equilibrio hacia donde hay menor número de moles gaseosos, que en este caso es hacia reactivos, disminuye concentración producto  $\text{O}_2$ .  
 b) Al aumentar el volumen del recipiente (a temperatura constante), disminuirá la presión, y según Le Châtelier, el sistema se opondrá desplazando el equilibrio hacia donde hay mayor número de moles gaseosos, que en este caso es hacia productos, aumenta concentración  $\text{O}_2$ .  
 c) Según Le Châtelier, al aumentar la temperatura el sistema se opondrá desplazando el equilibrio hacia donde absorbe energía, que al ser la reacción endotérmica ( $\Delta H > 0$ ) será hacia productos, aumenta concentración  $\text{O}_2$ .  
 d) La presencia del catalizador hará que la reacción directa e inversa se produzcan más deprisa, pero no modifica el equilibrio ni la concentración de  $\text{O}_2$ .

### Problema 2B.-

a) 
$$K_c = \frac{[\text{NO}][\text{SO}_3]}{[\text{NO}_2][\text{SO}_2]} = \frac{4 \cdot 1,2}{0,2 \cdot 0,6} = 40$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta(n)}$$
; Como  $\Delta(n) = 2 - 2 = 0$ ,  $K_p = K_c$



Inicial 0,2 0,6+1 4 1,2

Equilibrio 0,2-x 1,6-x 4+x 1,2+x

Llamamos x al número de moles de  $\text{SO}_2$  que reaccionan (igual numéricamente a la concentración ya que  $V = 1 \text{ L}$ )



$$40 = \frac{(4+x) \cdot (1,2+x)}{(0,2-x) \cdot (1,6-x)} = \frac{4,8+5,2x+x^2}{0,32-1,8x+x^2}; 4,8+5,2x+x^2 = 12,8-72x+40x^2$$

$$39x^2 - 77,2x + 8 = 0$$

$$x = \frac{77,2 \pm \sqrt{(-77,2)^2 - 4 \cdot 39 \cdot 8}}{2 \cdot 39} = x = \frac{77,2 \pm 68,64}{78}$$

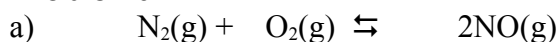
Dos soluciones  $x=0,11 \text{ mol}$  y  $x=1,87 \text{ mol}$  (ignoramos ya que no tiene sentido)

$$[\text{NO}_2] = 0,2 - 0,11 = 0,09 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; [\text{SO}_2] = 1,6 - 0,11 = 1,49 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{NO}] = 4,0 + 0,11 = 4,11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; [\text{SO}_3] = 1,2 + 0,11 = 1,31 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

## 2002-Septiembre

### Problema 1A.-



Inicial            2            1            0

Equilibrio       2-x           1-x           2x

Llamamos x al número de moles de  $\text{O}_2$  que reaccionan.

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} = \frac{(2x)^2}{(2-x)(1-x)} \Rightarrow 8,8 \cdot 10^{-4} = \frac{4x^2}{2-3x+x^2}; 0,00176 - 0,00264x + 0,00088x^2 = 4x^2$$

$$3,99912x^2 + 0,00264x - 0,00176 = 0$$

$$x = \frac{-0,00264 \pm \sqrt{0,00264^2 - 4 \cdot 3,99912 \cdot (-0,00176)}}{2 \cdot 3,99912} \quad x = \frac{-0,00264 \pm 0,1678}{7,99824}$$

Dos soluciones, una negativa que ignoramos y  $x=0,02 \text{ mol}$

$$n(\text{N}_2) = 2 - 0,02 = 1,98 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}_2) = 1 - 0,02 = 0,98 \text{ mol}$$

$$n(\text{NO}) = 2 \cdot 0,02 = 0,04 \text{ mol}$$

b) El equilibrio no depende de cómo se alcanza: podemos partir del equilibrio del apartado a) al que le añadimos 1 mol de  $\text{O}_2$  o partir de una situación inicial del apartado a) a la que añadimos 1 mol  $\text{O}_2$ . Lo hacemos de la primera manera



Inicial            1,98           0,98+1            0,04

Equilibrio       1,98-y           1,98-y            0,04+2y

Llamamos y al número de moles de  $\text{O}_2$  que reaccionan.

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} = \frac{(0,04+2y)^2}{(1,98-y)^2}; \sqrt{8,8 \cdot 10^{-4}} = \frac{0,04+2y}{1,98-y};$$

$$0,03(1,98-y) = 0,04+y; 0,0594 - 0,04 = y + 0,03y; y = 0,0194 / 1,03 = 0,019 \text{ mol}$$

$$n(\text{N}_2) = n(\text{O}_2) = 1,98 - 0,019 = 1,961 \text{ mol}$$

$$n(\text{NO}) = 0,04 + 2 \cdot 0,019 = 0,078 \text{ mol}$$

Las concentraciones son

$$[\text{N}_2] = [\text{O}_2] = 1,961/2 = 0,9805 \text{ M}$$

$$[\text{NO}] = 0,078/2 = 0,039 \text{ M}$$

## 2002-Junio

### Cuestión 2.-

a) Al disminuir la presión a temperatura constante, según Le Châtelier el sistema se opondrá desplazando el equilibrio hacia donde hay mayor número de moles gaseosas, que en este caso es hacia productos.

b) Según Le Châtelier, al añadir  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  que es un reactivo gas (a volumen y temperatura constante), aumentará la presión y el sistema se opondrá desplazando el equilibrio hacia donde hay menor número de moles gaseosas, que en este caso es hacia reactivos.

c) La constante de equilibrio depende de la temperatura, y no se ve modificada por el catalizador.

d) Según Le Châtelier, al aumentar la temperatura el sistema se opondrá desplazando el

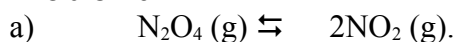
equilibrio hacia donde absorbe energía, que al ser la reacción endotérmica ( $\Delta H > 0$ ) será hacia productos. Por lo tanto la constante de equilibrio aumentará.

### 2002-Modelo

#### Cuestión 2.-

- a) Según Le Châtelier, al añadir  $F_2$  que es un reactivo (a volumen y temperatura constante) el sistema se opondrá desplazando el equilibrio hacia productos para disminuir lo añadido. También se puede ver que a temperatura constante la constante de equilibrio no varía, pero la concentración de  $F_2$  aumentará, por lo que para mantener el equilibrio aumentará la concentración de producto  $HF$ .
- b) Al disminuir el volumen aumenta la presión, y según Le Châtelier el sistema se opondrá desplazando el equilibrio hacia donde haya menor número de moles gaseosos, pero como es el mismo en reactivos y productos, el equilibrio no se ve afectado por los cambios de presión.
- c) El He no participa en la reacción, pero a volumen y temperatura constante, aumenta la presión y es el mismo caso que apartado b.
- d) Según Le Châtelier, al aumentar la temperatura el sistema se opondrá desplazando el equilibrio hacia donde absorbe energía, que como la reacción es exotérmica ( $\Delta H < 0$ ) será hacia reactivos.

#### Problema 2A.-



Inicial  $n_0$  0  
 Equilibrio  $n_0(1-\alpha)$   $2n_0\alpha$

Llamamos  $n_0$  al número de moles iniciales de  $N_2O_4$  y  $\alpha$  al tanto por uno de disociación,  $\alpha = 0,5$

Equilibrio  $0,5n_0$   $n_0$

Número de moles totales en equilibrio  $n_T = 1,5n_0$

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{(P \cdot \chi_{NO_2})^2}{P \cdot \chi_{N_2O_4}} = \frac{1 \cdot \left(\frac{n_0}{1,5n_0}\right)^2}{\frac{0,5n_0}{1,5n_0}} = \frac{1}{1,5 \cdot 0,5} = 1,33$$

### 2001-Septiembre

#### Cuestión 2.-

- a) Según Le Châtelier, si aumentamos la cantidad de reactivos el equilibrio se desplazará hacia productos para oponerse, por lo que aumentará el número de moles de  $Br_2$ .
- b) Según Le Châtelier, al aumentar el volumen del recipiente estamos disminuyendo la concentración y la presión, por lo que el equilibrio se desplazará para aumentar el número de moles gaseosos, en este caso hacia productos, por lo que aumentará el número de moles de  $Br_2$ .
- c) Según Le Châtelier, si aumentamos la cantidad de productos el equilibrio se desplazará hacia reactivos para oponerse, por lo que disminuirá el número de moles de  $Br_2$ .
- d) Un catalizador no modifica el equilibrio, aumenta de la misma manera la velocidad directa e inversa.

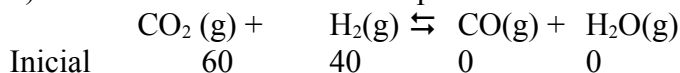
#### Problema 1B.-

a)  $K_c = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]} = \frac{\frac{27,9}{V} \cdot \frac{27,9}{V}}{\frac{21,4}{V} \cdot \frac{22,8}{V}} = 1,595$

El volumen no lo podríamos obtener a partir de los datos, ya que tenemos T y podemos calcular el número de moles totales, pero no conocemos la presión.

Podríamos calcular el grado de disociación sabiendo el número de moles iniciales que se da en el enunciado, pero no se pide.

- b) Las mismas condiciones nos permiten utilizar la misma constante de equilibrio



Equilibrio      60-x      40-x      x      x  
 Llamamos x al número de moles de CO en el equilibrio.

$$K_c = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]} = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{60-x}{V} \cdot \frac{40-x}{V}} = \frac{x^2}{(60-x) \cdot (40-x)} = 1,595$$

$$x^2 = 1,595 \cdot (2400 + x^2 - 40x - 60x); \quad x^2(1 - 1,595) - 1,595 \cdot (-100) - 1,595 \cdot 2400 = 0$$

$$-0,595x^2 + 159,5x - 3828 = 0$$

$$x = \frac{-159,5 \pm \sqrt{159,5^2 - 4 \cdot (-0,595) \cdot (-3828)}}{2 \cdot (-0,595)} = \frac{-159,5 \pm 127,79}{-1,19} = 26,64 \text{ mol}$$

(descartamos una solución 241,42 mol mayor que la cantidad de moles iniciales)

$$n(CO_2) = 60 - 26,64 = 33,36 \text{ mol } CO_2$$

$$n(H_2) = 40 - 26,64 = 13,36 \text{ mol } H_2$$

$$n(CO) = n(H_2O) = 26,64 \text{ mol } H_2O$$

### 2001-Junio

#### Cuestión 3.-

$$1^\circ \quad K_c = \frac{[NO_2]^4 [O_2]}{[N_2O_5]^2} \quad K_p = \frac{P_{NO_2}^4 P_{O_2}}{P_{N_2O_5}^2}$$

$$2^\circ \quad K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \quad K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3}$$

3º  $K_c = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]}$   $K_p$  no existe en este caso al estar todas las sustancias en disolución, sin ninguna sustancia en estado gaseoso.

4º  $K_c = [CO_2]$   $K_p = P_{CO_2}$  Es un equilibrio heterogéneo y no intervienen los sólidos.

b) Al aumentar la presión según Le Châtelier el equilibrio se desplazará oponiéndose a dicho cambio para lo que reducirá el número de moles, por lo que se desplazará hacia donde haya menor número de moles gaseosos.

En el equilibrio 1º se desplazará hacia reactivos.

En el equilibrio 2º se desplazará hacia productos.

#### Cuestión 4.-

Realizamos un diagrama genérico, poniendo como ejemplo una reacción exotérmica aunque es indistinto.

a) La diferencia de energía entre los reactivos y productos no afecta a la energía de activación y por lo tanto tampoco a la velocidad de reacción.

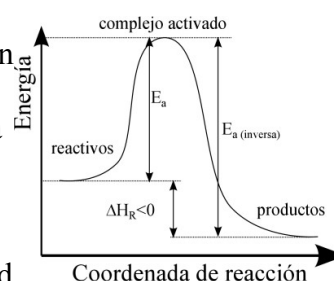
Tan sólo determina si la reacción es endotérmica o exotérmica.

b) Se trata de un caso dentro del apartado anterior donde se indica cualquier estado de agregación, por lo que tampoco afecta a la velocidad de reacción.

c) Sí que afecta ya que esa diferencia de energía es la energía de activación, y según la ecuación de Arrhenius influye en la constante cinética y en la velocidad de reacción  $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$ . Cuanto

menor es la energía de activación más rápida será la reacción directa.

d) No afecta a la reacción directa ya que esa diferencia de energía es la energía de activación de la reacción inversa.



### 2001-Modelo

#### Cuestión 1.-

a) La velocidad de reacción no depende de si el proceso sea exotérmico, ya que eso no condiciona el valor de la energía de activación.

b) La velocidad de reacción no depende de que el proceso sea espontáneo, ya que puede ser espontáneo pero muy lento.

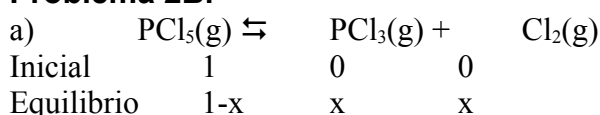
c) Si los enlaces que se rompen son más fuertes que los que se forman, se trata de una reacción exotérmica  $\Delta H_r = \sum E_{\text{enlaces rotos}} - \sum E_{\text{enlaces formados}}$ , y vuelve a ser el caso del apartado a, la velocidad de reacción no depende de ello.

d) La temperatura y presión a la que se realiza el proceso sí influye en la velocidad de reacción, ya que determina por ejemplo el estado de agregación de reactivos y productos.

De manera general se puede ver como la temperatura interviene según la ecuación de Arrhenius influye en la constante cinética y en la velocidad de reacción  $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$

De manera general se puede ver como la variación de presión influye en la concentración de las sustancias en estado gaseoso:  $P_T V_T = n_T RT$ ;  $[A] = n_A / V_T = n_A / n_T \cdot P_T / RT$ . Como la velocidad de reacción depende de las concentraciones de reactivos, si estos están en estado gaseoso, aumentar la presión aumenta la velocidad de reacción.

### Problema 2B.-



Llamamos x a la cantidad de  $\text{PCl}_5$  que se ha disociado en el equilibrio.

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{x^2}{(1-x)} = 0,041; x^2 + 0,041x - 0,041 = 0$$

$$x = \frac{-0,041 \pm \sqrt{0,041^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,041)}}{2} = \frac{-0,041 \pm 0,407}{2} = 0,183$$

Descartamos la solución negativa

La cantidad de  $\text{PCl}_5$  en el equilibrio que permanece sin disociar es  $1 - 0,183 = 0,817$  mol

b) Número de moles totales en el equilibrio  $n_T = 1 - x + x + x = 1 + x = 1,183$  mol

En el equilibrio  $P = n_T RT / V = 1,183 \cdot 0,082 \cdot (273 + 250) / 2 = 25,37$  atm

### 2000-Septiembre

#### Cuestión 2.-

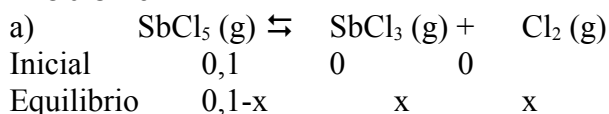
a) La variación de entalpía  $\Delta H$  es positiva, luego es un proceso endotérmico. Eso implica que hay que aportar calor para que se rompa el enlace A-A de la molécula de  $\text{A}_2$ , por lo que la es una molécula estable.

b) Según el principio de Le Châtelier si se modifica externamente un sistema en equilibrio el sistema evoluciona en el sentido se oponga a dicha modificación, luego al ser endotérmica, para que se desplace hacia la derecha que es en el sentido en el que se absorbe calor, hay que aumentar la temperatura.

c) La constante de equilibrio solamente depende de la temperatura, luego no se modificaría al variar la presión.

d) Al aumentar la presión según Le Châtelier se desplazaría hacia la izquierda que es donde hay menor número de moles gaseosos, por lo que disminuiría la disociación de  $\text{A}_2$ .

### Problema 2B.-



Llamamos x al número de moles de  $\text{Cl}_2$  en el equilibrio.

En equilibrio  $0,1 - x = 0,087$ , luego  $x = 0,013$  mol

$$K_c = \frac{[\text{SbCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{SbCl}_5]} = \frac{(0,013/1)^2}{0,087/1} = 1,94 \cdot 10^{-3}$$

b) Si la temperatura es constante podemos utilizar la misma constante de equilibrio

Planteamos la disociación partiendo de 0,1 mol iniciales, ya que el equilibrio no depende de cómo

se llega a él.

$$K_c = \frac{(x/3)^2}{(0,1-x)/3}; x^2 + 3 \cdot 1,94 \cdot 10^{-3} x - 3 \cdot 1,94 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$x = \frac{-3 \cdot 1,94 \cdot 10^{-3} \pm \sqrt{(3 \cdot 1,94 \cdot 10^{-3})^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-3 \cdot 1,94 \cdot 10^{-4})}}{2}$$

$$x = \frac{-3 \cdot 1,94 \cdot 10^{-3} \pm 0,0486}{2} = 0,04268 \text{ mol}$$

Descartamos la solución negativa

$$[\text{SbCl}_5] = (0,1 - 0,04268)/3 = 0,019 \text{ M}$$

$$[\text{SbCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,04268/3 = 0,014 \text{ M}$$

c) El número de moles totales es  $0,1 - x + x + x = 0,1 + x = 0,14268 \text{ mol}$

$$P = nRT/V = 0,14268 \cdot 0,082 \cdot (273 + 182)/3 = 1,77 \text{ atm}$$

## 2000-Junio

### Cuestión 4.-

- a) La reacción más rápida es la II. La velocidad de reacción solo depende de la energía de activación, según la ecuación de Arrhenius  $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$  a menor energía de activación, mayor constante cinética y mayor velocidad.
- b) Son espontáneas las reacciones I y IV ya que tienen variación de energía de Gibbs negativa.
- c) La reacción más endotérmica es la III, ya que es la que tiene la variación de entalpía positiva mayor.
- d) Un catalizador varía la energía de activación modificando la velocidad de reacción. Las variaciones de entalpía y energía de Gibbs están asociados a reactivos y productos y no pueden modificarse si se mantiene la misma reacción en las mismas condiciones.

### Problema 1A.-

a)  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ .

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} \quad K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

b)  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ .

Inicial  $n_0$  0  
 Equilibrio  $n_0(1-\alpha)$   $2n_0\alpha$

Llamamos  $n_0$  al número de moles iniciales de  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $n_0 = 0,1 \text{ mol}$ , y  $\alpha$  al tanto por uno de disociación

Número de moles totales en equilibrio  $n_T = n_0(1-\alpha + 2\alpha) = n_0(1+\alpha) = 0,1(1+\alpha)$

$$n_T = PV/RT = 3,18 \cdot 1 / (0,082 \cdot (273 + 45)) = 0,122 \text{ mol}$$

$$0,122 = 0,1(1+\alpha) \rightarrow \alpha = 0,122/0,1 - 1 = 0,22 = 22\%$$

En el apartado a no se pide calcular los valores, pero una vez conocido  $\alpha$  se podrían calcular.

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(2 \cdot 0,1 \cdot 0,22)^2}{0,1 \cdot (1 - 0,22)} = 0,0248$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = 0,0248 \cdot (0,082 \cdot (273 + 45))^{(2-1)} = 0,6467$$

## 2000-Modelo

### Cuestión 2.-

- a) Es la cantidad de producto que se forma por unidad de tiempo. Cuantitativamente la variación de concentración por unidad de tiempo.  
 Es positiva en sentido directo, e igual entre distintos reactivos y productos según coeficientes estequiométricos (velocidad de desaparición de reactivos, velocidad de formación de productos).  
 Ejemplo  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$ ;  $v = -d[\text{N}_2]/dt = -d[\text{O}_2]/dt = (1/2)(d[\text{NO}]/dt)$
- b) Como la concentración se expresa habitualmente en mol/L, si se utiliza el segundo como unidad de tiempo las unidades de velocidad son  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .
- c) Los factores se pueden relacionar con las teorías asociadas a cinética química: colisiones y estado

transición

Existe velocidad de reacción directa e inversa: la que aumenta enlaza con principio Le Châtelier

1. Temperatura: a mayor temperatura mayor velocidad (más choques efectivos)

2. Estado físico de los reactivos: sólido, líquido, gas

-Reactivos en distintas fases, la reacción se produce en su superficie, por lo que interviene la superficie de contacto (un sólido muy dividido ofrece mucha superficie), y el transporte de reactivos.

-Estado de los enlaces (a veces modificado por disolvente): mayor facilidad sustancias iónicas disociadas en disolución que sustancias covalentes cuyos enlaces deben romperse.

3. Concentración de reactivos (líquidos y gases): a mayor concentración mayor velocidad

4. Presión (gases): análogo concentración y temperatura, a mayor presión mayor velocidad

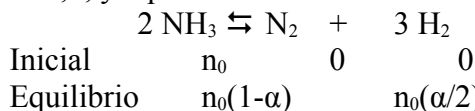
5. Catalizadores. Son sustancias que estando presentes en una reacción aumentan (positivos o promotores) o disminuyen (negativos o inhibidores) la velocidad de reacción.

d) Disminuyen la energía de activación al formar nuevos compuestos intermedios.

### Problema 1B.-

(Curiosidad: problema de la olimpiada de química de Canarias 2008, Bloque II problema 4)

a) El planteamiento es hallar  $K_p$  cuando  $\alpha=0,8$  para reutilizarla con la segunda disociación con  $\alpha=0,5$ , ya que su valor será el mismo al mantenerse la temperatura



Llamamos  $n_0$  al número de moles de amoniaco iniciales, y  $\alpha$  al tanto por uno de disociación,  $\alpha=0,8$

El número de moles totales en equilibrio es  $n_T = n_0(1-\alpha) + n_0(\alpha/2) + n_0(3/2\alpha) = n_0(1+\alpha)$

Las fracciones molares no depende del valor de  $n_0$  que desconocemos

$$\chi_{\text{NH}_3} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} = \frac{0,2}{1,8} = 0,11 \quad \chi_{\text{N}_2} = \frac{\alpha/2}{1+\alpha} = \frac{0,4}{1,8} = 0,22 \quad \chi_{\text{H}_2} = \frac{3/2\alpha}{1+\alpha} = \frac{1,2}{1,8} = 0,67$$

Podemos plantear  $K_p$  en función de las fracciones molares

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2} \cdot (P_{\text{H}_2})^3}{(P_{\text{NH}_3})^2}; \text{ Como } p_i = P \cdot \chi_i \Rightarrow K_p = \frac{P \cdot \chi_{\text{N}_2} \cdot (P \cdot \chi_{\text{H}_2})^3}{(P \cdot \chi_{\text{NH}_3})^2} = P^2 \cdot \frac{\chi_{\text{N}_2} \cdot (\chi_{\text{H}_2})^3}{(\chi_{\text{NH}_3})^2}$$

$$K_p = 10^2 \cdot \frac{0,22 \cdot (0,67)^3}{0,11^2} = 546,84$$

Cuando  $\alpha=0,5$  tenemos

$$\chi_{\text{NH}_3} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} = \frac{0,5}{1,5} = 0,33 \quad \chi_{\text{N}_2} = \frac{\alpha/2}{1+\alpha} = \frac{0,25}{1,5} = 0,17 \quad \chi_{\text{H}_2} = \frac{3/2\alpha}{1+\alpha} = \frac{0,75}{1,5} = 0,5$$

$$K_p = P^2 \cdot \frac{0,17 \cdot (0,5)^3}{0,33^2} = 546,84; P = \sqrt{\frac{546,84}{0,195}} = 52,96 \text{ atm}$$

*Reflexión y comentarios sobre planteamiento: hay que tener claro si se mantiene o no el número de moles iniciales en ambos casos (con  $\alpha=0,8$  y  $\alpha=0,5$ ). No se indica explícitamente en el enunciado, pero se indica que se mantiene  $T$  y  $V$ , luego modificar la  $P$  implica necesariamente modificar el número de moles. El número de moles total puede variar según lo haga la disociación, pero la constante de equilibrio va asociada a la disociación y depende de la temperatura, luego si hay una disociación distinta a la misma temperatura es porque el número de moles en el equilibrio es distinto, y también tendrá que serlo el número de moles iniciales de amoniaco. Si intentásemos plantear que el número de moles iniciales es el mismo, llegaríamos a resultados inconsistentes. Como no tenemos datos de volumen, no podemos indicar el número de moles, pero sí podemos comprobar que ha aumentado.*

$$n_1/V = P_1/RT = 10/RT$$

$$n_2/V = P_2/RT = 52,96/RT$$

Si dividimos ambas expresiones

$$n_2/n_1=52,96/10=5,296$$

No se pide pero podemos hallar la concentración inicial, el cociente entre moles y volumen:

$$n_1/V=10/(1,8 \cdot 0,082 \cdot 673)=0,1 \text{ M}$$

b) Cuando se habla de la presión aplicada en a se refiere al caso con  $\alpha=0,5$ ,  $n_2=5,296 \cdot n_1$ . En este apartado se modifica la temperatura y por lo tanto no podemos usar la misma  $K_p$ .

Según Le Châtelier para que aumente la disociación y se desplace hacia la derecha, sin poder modificar ni P ni V que se consideran constantes, hay que variar la cantidad de sustancia inicial de reactivo que tendrá que ser mayor. La cantidad de moles a la que hay que aumentarlo no la conocemos, pero podemos comparar varias situaciones.

Aplicando la ley de los gases ideales en varias situaciones  $PV=nRT$

$$52,96V=n_2(1+0,5) \cdot 0,082 \cdot (273+400)$$

En la situación de este apartado ( $P=52,96$ , mismo V, mismo  $n_3=n_2$  (implícito en el enunciado al tratarse de modificación sobre el mismo recipiente),  $\alpha=0,8$ , T desconocida)

$$52,96V=n_3(1+0,8) \cdot 0,082 \cdot T$$

Combinando entre sí las dos expresiones en las distintas condiciones, coincidiendo V y  $n_2$

$$1,8 T=1,5 \cdot 673 \rightarrow T=1,5 \cdot 673 / 1,8 = 560,8 \text{ K}$$

*Nota: Según lo argumentado antes, en el apartado b aumenta la concentración inicial respecto al apartado a.*

$$n_2/V=52,96/(1,5 \cdot 0,082 \cdot 673)=0,64 \text{ M}$$

$$n_3/V=52,96/(1,5 \cdot 0,082 \cdot 560,8)=0,768 \text{ M}$$

$$n_3=1,2 \cdot n_2$$

*Aunque no se dan datos de entalpía, podemos realizar una validación: la entalpía de la reacción de disociación tal y como se ha ajustado es -2 la entalpía de formación del amoníaco, que en condiciones estándar es negativa (-46 kJ/mol), luego la reacción de disociación tiene  $\Delta H > 0$  y es endotérmica (y podemos asumir que sigue siendo exotérmica a esas temperaturas).*

*Según Le Châtelier para aumentar la disociación y desplazar el equilibrio hacia productos de una reacción endotérmica hay que aumentar la temperatura, pero en este caso la estamos disminuyendo (de 673 a 560 K) lo que desplazaría el equilibrio hacia la izquierda. Pero el equilibrio lo estamos modificando de varias maneras al mismo tiempo: estamos modificando la concentración de reactivos, que desplaza el equilibrio hacia la derecha, y este segundo efecto es el que predomina.*