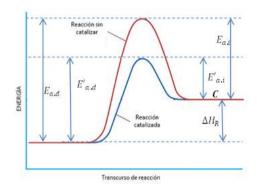
# EJERCICIOS SELECTIVIDAD: CINÉTICA Y EQUILIBRIO (SOLUCIONES)

## SEPTIEMBRE 2018

En el proceso de gasificación de la hulla, ésta se tritura, se mezcla con un catalizador y vapor de agua y se obtiene metano, CH4:

2 C (s) + 2 H<sub>2</sub>O (g) 
$$\leftrightarrows$$
 CO<sub>2</sub> (g) + CH<sub>4</sub> (g)  $\triangle$ H° = 15,3 kJ

a) (1 p) Dibuja los diagramas entálpicos para esta reacción, con y sin el catalizador, en los que se muestren las energías que intervienen.



E<sub>a,d</sub>: energía de activación del proceso directo sin catalizador.

E'a,d: energía de activación del proceso directo con catalizador.

 $\mathsf{E}_{\mathsf{a},\mathsf{i}}$ : energía de activación del proceso inverso sin catalizador.

E'a,i: energía de activación del proceso inverso con catalizador.

ΔH<sub>R</sub>: entalpía de reacción.

- b) (1 p) ¿Aumentará la cantidad de metano que se obtiene?:
  - 1) Al elevar la temperatura.

Un aumento de la temperatura favorece el proceso endotérmico, por lo que en este caso el equilibrio se desplaza hacia la derecha, favoreciendo la obtención de metano.

2) Al elevar la presión.

Un aumento de la presión desplaza el equilibrio en el sentido en el que disminuye el número de moles gaseosos. Como en este caso el número de moles gaseosos no varía, el equilibrio no se desplaza, por lo que no se favorece la obtención de metano.

## SEPTIEMBRE 2018

a) (1 p) Escribe el equilibrio de solubilidad de yoduro de plomo (II), PbI<sub>2</sub>. Calcula la solubilidad en agua del yoduro de plomo (II) en mol.L<sup>-1</sup>.

**DATOS:**  $K_{ps}$  (PbI<sub>2</sub>) = 1,4.10<sup>-8</sup>

$$K_{ps} = [Pb^{+2}] \cdot [I^{-}]^{2} = s \cdot (2s)^{2} = 4s^{3} \implies s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1, 4. \, 10^{-8}}{4}} = 1, 52. \, 10^{-3} \, mol/L$$

b) (1 p) Explica, justificando la respuesta, hacia donde se desplaza el equilibrio de precipitación si se añade a una disolución saturada de PbI<sub>2</sub> volúmenes de otra disolución de PbSO<sub>4</sub>. ¿Se disolverá más o menos el yoduro de plomo (II)?

El aumento de la concentración de iones Pb<sup>+2</sup> en la disolución, desplaza el equilibrio hacia la izquierda, de acuerdo al principio de Le Chatelier, <mark>disminuyendo la solubilidad del yoduro de plomo</mark>. Este proceso se conoce como "efecto del ion común".

## **JUNIO 2018**

La reacción,  $N_2O_4$  (g)  $\leftrightarrows$  2  $NO_2$  (g), es endotérmica con  $\triangle H^\circ$  = 56,9 kJ. Cuando se introducen 0,50 moles de  $N_2O_4$  en un recipiente cerrado y vacío de 5 L a 100 °C, al alcanzarse el equilibrio quedan 0,20 moles de  $N_2O_4$  sin reaccionar.

a) (1 p) Calcula el valor de la constante  $K_c$  a 100 °C para la reacción anterior.

Concentración Inicial (mol/L) 
$$0,1$$
 --
Variación (mol/L)  $-x$   $+2x$ 
Concentración Equilibrio (mol/L)  $0,1-x$   $2x$ 

$$0, 1 - x = \frac{0, 2}{5} \implies x = 0, 06 \ mol/L$$

$$K_{C} = \frac{[NO_{2}]^{2}}{[N_{2}O_{4}]} = \frac{(2x)^{2}}{0, 1 - x} = \frac{4x^{2}}{0, 1 - x} = \frac{4 \cdot (0, 06)^{2}}{0, 1 - 0, 06} = 0, 36$$

- b) (1 p) Una vez alcanzado el equilibrio, justifica si alguna de las siguientes acciones servirá para disminuir la cantidad de NO<sub>2</sub> en el recipiente:
  - a. Aumentar el volumen del recipiente.

Al aumentar el volumen del recipiente el equilibrio se desplaza en el sentido en el que aumenta el número de moles de gas, es decir hacia la derecha, aumentando la cantidad de NO<sub>2</sub>.

b. Aumentar la temperatura del interior del recipiente.

Al aumentar la temperatura del interior del recipiente el equilibrio se desplaza en el sentido endotérmico, es decir hacia la derecha, aumentando la cantidad de NO<sub>2</sub>.

Ninguna de las dos acciones supone una disminución de la cantidad de NO2 en el equilibrio.

## **JUNIO 2018**

A 425 °C la  $K_c$  del equilibrio,  $I_2$  (g) +  $H_2$  (g)  $\rightleftharpoons$  2 HI (g), vale 54,8.

a) (1 p) Razona e qué sentido se desplazará el equilibrio si en un recipiente de 10 L se introducen 12,69 g de  $I_2$ ; 1,01 g de  $H_2$  y 25,58 g de HI y se calienta a 425 °C.

DATO: Masas atómicas I: 126,9 H: 1

Calculamos las concentraciones iniciales:

$$[I_2]_0 = \frac{12,69/253,8}{10} = 5.10^{-3} \ mol/L; \quad [H_2]_0 = \frac{1,01/2}{10} = 0,0505 \ mol/L$$
$$[HI]_0 = \frac{25,58/127,9}{10} = 0,02 \ mol/L$$

Para ver en qué sentido evoluciona la reacción, calculamos el cociente de reacción:

$$Q = \frac{([HI]_0)^2}{[I_2]_0 \cdot [H_2]_0} = \frac{(0,02)^2}{(5.10^{-3}) \cdot (0,0505)} = 1,58 < K_c$$

La reacción no está en equilibrio, evolucionará hacia la derecha, produciéndose más HI a costa de una disminución de  $I_2$  y de  $H_2$  hasta que  $Q=K_c$ .

b) (1 p) Calcula las concentraciones de  $I_2$ ,  $H_2$  y HI cuando se alcanza el equilibrio

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[I_2] \cdot [H_2]} \implies 54.8 = \frac{(0.02 + 2x)^2}{(5.10^{-3} - x) \cdot (0.0505 - x)}$$

$$50.8x^2 - 3.1214x + 0.0134 = 0 \quad Resolviendo \quad x = \begin{cases} 0.057 & mol/L \\ 4.64.10^{-3} & mol/L \end{cases}$$

La primera solución carece de sentido ya que es mayor que la concentración de ambos reactivos. De modo que las concentraciones en el equilibrio son:

$$[I_2]_{eq} = 5.10^{-3} - x = 5.10^{-3} - 4,64.10^{-3} = 3,6.10^{-4} \quad mol/L$$
  
 $[H_2]_{eq} = 0,0505 - x = 0,0505 - 4,64.10^{-3} = 0,046 \quad mol/L$   
 $[HI]_{eq} = 0,02 + 2x = 0,02 + 2.4,64.10^{-3} = 0,029 \quad mol/L$ 

## SEPTIEMBRE 2017

Para el equilibrio: 2  $NO_2$  (g)  $\leftrightarrows$  2 NO (g) +  $O_2$  (g). Razona cuáles de las siguientes proposiciones son correctas y cuáles son falsas:

a) (0,5 p) 
$$K_c = K_p$$

Esta proposición es falsa. La relación entre ambas constantes es:

$$K_p = K_C \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

Para esta reacción:

$$\Delta n = 1 \implies K_n > K_C$$

b) (0,5 p) Se favorece la obtención del NO al aumentar la presión.

Un aumento de la presión desplaza el equilibrio en el sentido en el que disminuye el número de moles de gas, en este caso hacia la izquierda, lo que no favorece la obtención de NO. La proposición es falsa.

c) (0,5 p) El equilibrio se desplaza a la izquierda al añadir  $O_2$ .

La adición de  $O_2$ , produce un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda, disminuyendo de este modo la concentración de  $O_2$ , de acuerdo al principio de Le Chatelier. La proposición es cierta.

d) (0,5 p) El equilibrio se desplaza a la derecha al añadir un catalizador.

La proposición es falsa, ya que la adición de un catalizador no modifica las condiciones de equilibrio, solo el tiempo que éste tarda en alcanzarse.

El producto de solubilidad del cloruro de plata (AqCl) es 2,0.10<sup>-10</sup>.

**DATO:** Peso molecular (AgCl) = 143,5.

a) (1 p) Calcula la solubilidad de esta sal en aqua expresada en gramos por litro.

b) (1 p) Razona cómo variará la solubilidad de esta sal en una disolución de ácido clorhídrico (HCl) 0,10 M.

El aumento de la concentración de iones C en la disolución, desplaza, de acuerdo al principio de Le Chatelier, el equilibrio hacia la izquierda, disminuyendo la solubilidad del cloruro de plata. Este proceso se conoce como efecto del ion común.

## SEPTIEMBRE 2017

El  $N_2O_4$  se descompone de acuerdo con la ecuación:  $N_2O_4$  (g)  $\leftrightarrows$  2  $NO_2$  (g) En un recipiente de 5,0 litros se introducen 0,284 moles de  $N_2O_4$  a 50 °C. Al llegar al equilibrio la presión es de 2 atm.

**DATO:** R = 0,082 atm.L.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

a) (0,5 p) Calcula el grado de disociación a esa temperatura.

b) (0,5 p) Razona de qué manera variará el grado de disociación si el volumen del reactor se reduce a la mitad.

Al reducir el volumen del reactor el equilibrio se desplaza en el sentido en el que disminuye el número de moles gaseosos, en este caso hacia la izquierda, disminuyendo el grado de disociación del  $N_2O_4$ .

c) (0,5 p) Calcula el valor de  $K_c$  y  $K_p$ .

$$K_{C} = \frac{[NO_{2}]^{2}}{[N_{2}O_{4}]} = \frac{(2x)^{2}}{(0,0568 - x)} = \frac{(2 \cdot 0,0187)^{2}}{(0,0568 - 0,0187)} = 3,67.10^{-2}$$

$$K_{D} = K_{C} \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \implies K_{D} = 3,67.10^{-2} \cdot (0,082 \cdot 323) = 0,97$$

d) (0,5 p) Si se introducen simultáneamente 0,284 moles de  $N_2O_4$  y 0,284 moles de  $NO_2$ , en qué sentido evolucionaría la reacción para alcanzar el equilibrio.

Para comprobar el sentido de la evolución calculamos el cociente de reacción:

$$Q = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(0,0568)^2}{0,0568} = 0,0568 \implies Q > Kp$$

Esto implica que la reacción, para alcanzar el equilibrio, evolucionará hacia la izquierda, alcanzándose el equilibrio cuando Q=Kp.

## **JUNIO 2017**

Dado el siguiente equilibrio:  $H_2O(g) + C(s) = CO(g) + H_2(g)$ 

Se sabe que la constante de equilibrio (Kc) a 900 °C es 0,003; mientras que Kc a 1200 °C es 0,2. Responde de forma razonada a las siguientes cuestiones:

a) (0,5 p) ¿Cuál de las dos temperaturas es más adecuada para favorecer la producción de CO?

Se trata de un equilibrio heterogéneo cuya constante K<sub>c</sub> es:

$$K_C = \frac{[CO] \cdot [H_2]}{[H_2O]}$$

Un mayor valor de  $K_c$  indica que, cuando se alcanza el equilibrio, hay una mayor concentración de CO, por lo que trabajar a 1200 °C favorece la producción de CO.

b) (0,5 p) ¿Cómo afectaría a la reacción un aumento de presión?

Un aumento de la presión total, de acuerdo al principio de Le Chatelier, desplaza el equilibrio en el sentido en el que disminuye el número de moles de gas, por lo que el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

c) (0,5 p) Si se elimina H<sub>2</sub> a medida que se va formando, chacia dónde se desplaza el equilibrio?

Por el principio de Le Chatelier, el equilibrio se desplaza hacia la derecha, para favorecer la formación de  $H_2$  y de este modo contrarrestar la disminución de concentración que se produce al irlo eliminando a medida que se va formando.

d) (0,5 p) ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?

Al aumentar la temperatura se produce un aumento de la constante  $K_c$ , lo que implica que el equilibrio se desplaza hacia la derecha. Como el aumento de temperatura, de acuerdo al principio de Le Chatelier, favorece el proceso endotérmico, podemos deducir que se trata de un equilibrio endotérmico.

## **JUNIO 2107**

La solubilidad del hidróxido de cobre (II), Cu(OH)<sub>2</sub>, es de 3,42.10<sup>-7</sup> mol/L.

c) (1 p) Calcula la constante del producto de solubilidad del Cu(OH)2.

$$K_{ns} = [Cu^{+2}] \cdot [OH^{-}]^{2} = s \cdot (2s)^{2} = 4s^{3} = 4 \cdot (3,42.10^{-7})^{3} = 1,6.10^{-19}$$

d) (1 p) Razona si se modificará el producto de solubilidad y la solubilidad al añadir una sal con un ion común.

El valor del producto de solubilidad no varía, ya que como todas las constantes de equilibrio, solo cambia al modificar la temperatura.

Al añadir una sal con un ion común aumenta la concentración de dicho ion en la disolución, lo que provoca, según el principio de Le Chatelier, el desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda (efecto del ion común), produciéndose una disminución de la solubilidad.

## **JUNIO 2017**

Para el equilibrio  $H_2(q) + CO_2(q) \Rightarrow H_2O(q) + CO(q)$ , la constante  $K_c = 4.40$  a 2000 K.

a) (1 p) Calcula las concentraciones en el equilibrio cuando se introducen simultáneamente en un reactor de 4,68 litros, 1 mol de hidrógeno, 1 mol de dióxido de carbono y 2 moles de agua a dicha temperatura.

Resolviendo la ecuación:

$$x = 0,473 \ mol$$

De modo que las concentraciones en el equilibrio son:

$$[H_2] = [CO_2] = \frac{1-x}{V} = \frac{1-0.473}{4.68} = 0,113 \frac{mol}{L}; \qquad [H_2O] = \frac{2+x}{V} = \frac{2+0.473}{4.68} = 0,528 \frac{mol}{L}$$
$$[CO] = \frac{x}{V} = \frac{0.473}{4.68} = 0,101 \frac{mol}{L}$$

b) (1 p) ¿En qué sentido se establecerá el equilibrio cuando se introducen en dicho reactor 1 mol de hidrógeno, 1 mol de dióxido de carbono, 1 mol de monóxido de carbono y 2 moles de aqua?

Calculamos el cociente de concentraciones en las condiciones iniciales:

$$Q = \frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]} = \frac{\binom{1}{4,68} \cdot \binom{2}{4,68}}{\binom{1}{4,68} \cdot \binom{1}{4,68}} = 2 < K_C$$

Como el cociente de reacción es menor que la constante de equilibrio, para alcanzarse el equilibrio el sistema debe desplazarse hacia la derecha, incrementándose las concentraciones de CO y de agua, a la vez que disminuyen las concentraciones de hidrógeno y dióxido de carbono, hasta que el valor del cociente de reacción iguale al de la constante de equilibrio.

La solubilidad en agua del hidróxido de magnesio es 5,61.10<sup>-12</sup> mol/L.

a) (1 p) Calcula la constante del producto de solubilidad del hidróxido de magnesio.

	$Mg(OH)_2$ (s)	$\rightleftharpoons$	Mg⁺² (ac)	+	2 OH <sup>-</sup> (ac)
Conc. Inicial (mol/L)	α				
Variación (mol/L)	<b>-</b> S		+\$		+2s
Conc. Equilibrio (mol/L)	a - s		S		2s

$$K_{ps} = [Mg^{+2}] \cdot [OH^{-}]^{2} = s \cdot (2s)^{2} = 4s^{3} = 4 \cdot (5, 61.10^{-12})^{3} = 7, 06.10^{-34}$$

- b) (1 p) Razona si la solubilidad aumentará cuando a una disolución saturada del mencionado hidróxido:
  - Se añada un ácido. Aumenta la solubilidad, ya que los protones aportados por el ácido reaccionan con los iones hidróxido, disminuyendo éstos su concentración, lo que provoca, según el principio de Le Chatelier, el desplazamiento del equilibrio hacia la derecha.
  - 2) Se añada una disolución básica. Disminuye la solubilidad, ya que aumenta la concentración de iones hidróxido, lo que provoca, según el principio de Le Chatelier, el desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda (efecto del ion común).
  - 3) Se le añada una sal soluble de magnesio. Disminuye la solubilidad, ya que aumenta la concentración de iones magnesio, lo que provoca, según el principio de Le Chatelier, el desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda (efecto del ion común).
  - 4) Se le añada agua. No afecta a la solubilidad, ya que la adición de agua hace disminuir las concentraciones de iones magnesio e hidróxido, lo que provoca que se disuelva más cantidad de hidróxido de magnesio pero en un volumen mayor de agua, por lo que la solubilidad no varía.

### SEPTIEMBRE 2016

En un recipiente de 10 L a 800 K, se introducen 1 mol de CO y 1 mol de  $H_2O$ . Cuando se alcanza el equilibrio representado por la ecuación:

$$CO(q) + H_2O(q) \subseteq CO_2(q) + H_2(q)$$

el recipiente contiene 0,655 moles de CO2 y 0,655 moles de H2. Calcula:

DATOS:  $R = 0.082 \text{ atm.L.mol}^{-1}.K^{-1}$ 

a) (1 p) Las concentraciones de los cuatro gases en el equilibrio.

	CO (g)	+	H₂O (g)	₹	CO <sub>2</sub> (g)	+	H <sub>2</sub> (g)
Conc. Inicial (mol/L)	0,1		0,1		-		-
Reacción (mol/L)	-×		-×		+×		+X
Conc. Equilibrio (mol/L)	0,1 - x		0,1 - ×		×		×

Por el enunciado sabemos que:

$$[CO_2]_{eq} = [H_2]_{eq} = x = 0,0655 \ mol/L$$

De modo que:

$$[CO]_{eq} = [H_2O]_{eq} = 0, 1 - x = 0, 1 - 0,0655 = 0,0345 \ mol/L$$

b) (1 p) El valor de las constantes Kc y Kp para dicha reacción a 800 K.

$$K_C = \frac{[CO_2] \cdot [H_2]}{[CO] \cdot [H_2O]} = \frac{(0,0655)^2}{(0,0345)^2} = 3,6$$
 $K_p = K_C \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \implies K_p = 3,6 \cdot (0,082 \cdot 800)^0 = 3,6$ 

La ecuación de velocidad de cierta reacción es: v = k.  $[A]^2$ . [B]. Razona si las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas:

a) (0,5 p) La unidad de la constante de velocidad es mol<sup>-1</sup>. L. s.

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

La proposición es falsa.

b) (0,5 p) Si se duplican las concentraciones de A y B, en igualdad de condiciones, la velocidad de reacción será ocho veces mayor.

$$v' = k \cdot [2A]^2 \cdot [2B] = 8 \cdot k \cdot [A]^2 \cdot [B] = 8 \cdot v$$

La proposición es cierta.

c) (0,5 p) Si se duplica el volumen del reactor, la velocidad de reacción será ocho veces mayor.

La proposición es falsa, ya que al aumentar el volumen disminuyen las concentraciones de los reactivos A y B, por lo que disminuye la velocidad.

d) (0,5 p) La constante de velocidad no depende de la temperatura.

La proposición es falsa, el único factor externo que afecta a la constante de velocidad es la temperatura. La relación entre ambos factores queda expresada en la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)}$$

#### **JUNIO 2016**

El producto de solubilidad del AgCl es 1,7.10<sup>-10</sup>

DATO: Peso molecular AqCl = 143,3

a) (1 p) Calcula los gramos de cloruro de plata que como mínimo es necesario adicionar a 100 mL de agua para obtener una disolución saturada de dicha sal.

b) (1 p) Razona si la adición de una sal soluble de plata a la disolución saturada anterior variará la solubilidad de AgCl.

El aumento de la concentración de iones  $Ag^+$  en la disolución, desplaza, de acuerdo al principio de Le Chatelier, el equilibrio hacia la izquierda, disminuyendo la solubilidad del cloruro de plata. Este proceso se conoce como efecto del ion común.

#### **JUNIO 2016**

Se ha comprobado experimentalmente que la reacción  $2 A (g) + B (g) \rightarrow C (g)$  es de primer orden respecto al reactivo A y de primer orden respecto al reactivo B.

a) (1 p) Escribe su ecuación de velocidad, indica cuál es el orden total de la reacción.

La ecuación de velocidad es:

$$v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$$

En este caso, al ser de primer orden con respecto a A y de primer orden con respecto a B, la ecuación de velocidad toma la forma:

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

Se trata de una reacción de orden 2 (el orden total de reacción es igual a la suma de los órdenes parciales).

- b) (1 p) Razona qué factores pueden modificar la velocidad de la reacción.
- $\circ$  Una variación de la temperatura. Un aumento de temperatura supone un aumento de la constante de velocidad, de acuerdo a la ecuación de Arrhenius: k=A.  $e^{-\left[rac{E_A}{R}.T
  ight]}$
- Una variación en las concentraciones. Una variación del volumen del reactor o una variación de la presión del sistema, supone una variación en la velocidad de reacción. Si aumenta la concentración (al disminuir el volumen o al aumentar la presión) la velocidad aumenta y si disminuye la concentración (al aumentar el volumen o al disminuir la presión) la velocidad disminuye.
- o La adición de un catalizador aumenta la velocidad de reacción.

## **JUNIO 2016**

Para la reacción en equilibrio  $SO_2Cl_2$  (g)  $\rightleftarrows$   $SO_2$  (g) +  $Cl_2$  (g), la constante  $K_p$  = 2,4, a 375 K. A esta temperatura, se introducen 0,05 moles de  $SO_2Cl_2$  en un recipiente cerrado de 1 L de capacidad. En el equilibrio, calcula:

**DATO**: 
$$R = 0.082 \text{ atm.L.mol}^{-1}.K^{-1}$$

a) (1,5 p) Las presiones parciales de cada uno de los gases presentes.

b) (0,5 p) El grado de disociación del  $SO_2Cl_2$  a esa temperatura.

$$\alpha = \left(\frac{x}{0,05}\right)$$
.  $100 = \left(\frac{0,0345}{0,05}\right)$ .  $100 = 69\%$ 

**DATOS**: Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y KI son sales solubles;  $K_{ps}$  (PbI<sub>2</sub>) = 7,1.10<sup>-9</sup>.

a) (1 p) Sabiendo que el producto de solubilidad del hidróxido de plomo (II), Pb(OH)<sub>2</sub>, a una temperatura dada es 4.10<sup>-15</sup>, calcula la solubilidad del hidróxido.

Pb(OH)<sub>2</sub> (s) 
$$\rightleftharpoons$$
 Pb<sup>2+</sup> (ac) + 2 OH<sup>-</sup> (ac)

Conc. Inicial (mol/L) a -- -- --

Reacción (mol/L) s s s 2s

Conc. Equilibrio (mol/L) a - s  $= \frac{3}{4} \cdot 10^{-15}$ 

$$K_{ps} = [Pb^{2+}] \cdot [OH^{-}]^{2} = s \cdot (2s)^{2} = 4 \cdot s^{3} \implies s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 10^{-15}}{4}} = 1 \cdot 10^{-5} \ mol/L$$

b) (1 p) Indica si se formará un precipitado de yoduro de plomo (II), PbI<sub>2</sub>, cuando a 100 mL de una disolución 0,01 M de nitrato de plomo (II), Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, se le añaden 50 mL de una disolución de yoduro potásico, KI, 0,02 M.

Para que se produzca precipitación de sulfato de estroncio debe cumplirse que:  $[Pb^{+2}]$ .  $[I^-]^2 > K_{ps}$ 

Si calculamos el producto iónico de la disolución:

$$Q = [Pb^{+2}] \cdot [I^{-}]^{2} = 6,67.10^{-3} \cdot (6,67.10^{-3})^{2} = 2,96.10^{-7} > K_{ps} \implies Si \ se \ produce \ precipitado$$

## SEPTIEMBRE 2015

En el siguiente equilibrio: 2 A (g)  $\leftrightarrows$  2 B (g) + C (g),  $\triangle$ H es positivo. Considerando los gases ideales, razona hacia dónde se desplaza el equilibrio y qué le sucede a la constante de equilibrio en los siguientes casos:

a) (0,5 p) Si disminuye el volumen del recipiente a temperatura constante.

Una disminución del volumen del reactor provoca un desplazamiento del equilibrio en el sentido en el que se produce una disminución del número de moles gaseosos, por lo que este equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

La constante de equilibrio no se modifica al disminuir el volumen del reactor.

b) (0,5 p) Si aumenta la temperatura.

Un aumento de la temperatura provoca un desplazamiento del equilibrio en el sentido del proceso endotérmico, por lo que este equilibrio se desplaza hacia la derecha.

La constante de equilibrio so se modifica al aumentar la temperatura (en este caso, al tratarse de un equilibrio endotérmico, aumenta la constante de equilibrio).

c) (0,5 p) Si se añade algo de A.

Un aumento de la concentración de A (reactivo) provoca un desplazamiento del equilibrio en el sentido en el que se produce una disminución de su concentración, por lo que este equilibrio se desplaza hacia la derecha.

La constante de equilibrio no se modifica al modificar las concentraciones de los reactivos y/o productos.

d) (0,5 p) Si se retira algo de B del equilibrio.

Una disminución de la concentración de B (reactivo) provoca un desplazamiento del equilibrio en el sentido en el que se produce un aumento de su concentración, por lo que este equilibrio se desplaza hacia la derecha. La constante de equilibrio no se modifica al modificar las concentraciones de los reactivos y/o productos.

## SEPTIEMBRE 2015

La ecuación de velocidad para la reacción X + Y  $\rightarrow$  productos, es de primer orden tanto respecto de X como de Y. Cuando la concentración de X es de 0,15 moles.L<sup>-1</sup> y la de Y es de 0,75 moles.L<sup>-1</sup>, la velocidad de reacción es de 4,2.10<sup>-3</sup> moles.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>. Calcula:

a) (0,5 p) El valor de la constante de velocidad de la reacción.

La ecuación diferencial de velocidad para esta reacción es:  $v = k \cdot [A] \cdot [B]$ 

$$k = \frac{v}{[A], [B]} = \frac{4, 2.10^{-3}}{0.15, 0.75} = 3,73.10^{-2} L.mol^{-1}.s^{-1}$$

b) (0.5 p) La velocidad de reacción cuando las concentraciones de X e Y son 0.5 moles.L<sup>-1</sup>

$$v = k \cdot [A] \cdot [B] = 3,73.10^{-2} \cdot 0,5 \cdot 0,5 = 9,33.10^{-3} \text{ mol. } L^{1}.s^{-1}$$

c) (0,5 p) Indica razonadamente cómo varía la velocidad de reacción al utilizar un catalizador.

Un catalizador es una sustancia que añadida a una reacción química modifica sensiblemente su velocidad, sin sufrir ninguna alteración química. Si el efecto es producir un aumento de la velocidad recibe el nombre de catalizador positivo o simplemente catalizador, y actúan provocando un nuevo mecanismo de reacción con una menor energía de activación. Si el efecto es producir una disminución de la velocidad recibe el nombre de catalizador negativo o inhibidor, y su mecanismo de actuación es provocando alguna reacción secundaria, bloqueando alguno de los reactivos o influenciando negativamente al catalizador de la reacción.

d) (0,5 p) Indica razonadamente cómo varía la velocidad de reacción al aumentar la temperatura.

Un aumento de la temperatura supone una mayor energía de las moléculas reaccionantes, lo que trae como consecuencia una mayor efectividad de las colisiones. En general se admite que, hasta cierto límite, la velocidad de reacción se dobla por cada 10 °C de aumento de la temperatura. La ecuación de Arrhenius, relaciona las variaciones de la constante específica de velocidad, k, con la temperatura.

$$k = A \cdot e^{-\left[\frac{E_A}{R \cdot T}\right]}$$

## **JUNIO 2015**

Razona si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

**DATOS:** 
$$K_{ps}(FeCO_3) = 3.2. \ 10^{-11}$$
  $K_{ps}(CaF_2) = 5.3. \ 10^{-9}$  Masas atómicas:  $C = 12$   $O = 16$  Fe = 55.8  $Ca = 40$  F = 19

a) (0,5 p) El producto de solubilidad del FeCO<sub>3</sub> disminuye si se añade Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a una disolución acuosa de la sal.

Falso. El producto de solubilidad es la constante del equilibrio de disociación del carbonato de hierro (II) en disolución acuosa:

$$FeCO_3$$
 (s)  $\rightleftharpoons$   $Fe^{+2}$  (ac) +  $CO_3^{2-}$  (ac)

Como toda constante de equilibrio, su valor solamente depende de la temperatura.

b) (0,5 p) La solubilidad de FeCO<sub>3</sub> en agua pura es aproximadamente la misma que la del CaF<sub>2</sub>.

FeCO<sub>3</sub> (s) 
$$\rightleftharpoons$$
 Fe<sup>+2</sup> (ac) + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (ac)

Conc. Inicial (mol/L) a -- -- s

Reacción (mol/L) s s s

Conc. Equilibrio (mol/L) a - s

$$K_{ps} = \left[CO_3^{2-}\right]. \ \left[Fe^{+2}\right] = s. \ s = s^2 \ \Rightarrow \ s = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{3, 2.10^{-11}} = 5,65.10^{-6} \ mol/L$$

$$CaF_2 \ (s) \ \ \rightleftarrows \ \ Ca^{2+} \ (ac) \ + \ \ 2 \ F^- \ (ac)$$

$$K_{ps} = [Ca^{2+}] \cdot [F^{-}]^{2} = s' \cdot (2s')^{2} = 4 \cdot s'^{3} \implies s' = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{5, 3 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1, 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Como podemos ver, la afirmación es falsa, ya que el fluoruro de calcio es mucho más soluble.

c) (0,5 p) La solubilidad de FeCO3 aumenta si se añade Na2CO3 a una disolución acuosa de la sal.

Falso. Al añadir carbonato de sodio, sal muy soluble, aumenta la concentración de iones carbonato de la disolución. De acuerdo al principio de Le Chatelier el equilibrio de disociación del carbonato de hierro (II) se desplaza hacia la izquierda, disminuyendo su solubilidad. Este es un ejemplo del "efecto del ion común".

d) (0,5 p) En una disolución saturada de  $FeCO_3$  se disuelven más gramos de sal por litro que en una disolución saturada de  $CaF_2$ .

$$s (FeCO_3) = 5,65.10^{-6} \frac{mol}{L} \cdot 115,8 \frac{g}{mol} = 6,54.10^{-4} g/L$$
  
 $s (CaF_2) = 1,1.10^{-3} \frac{mol}{L} \cdot 78 \frac{g}{mol} = 8,6.10^{-2} g/L$ 

Como vemos, la afirmación es falsa, ya que contiene más gramos de sal disueltos por litro una disolución saturada de fluoruro de calcio.

#### **JUNIO 2015**

Indica, justificando brevemente la respuesta, si la concentración de los reactivos, la temperatura o la presencia de un catalizador influyen en:

a) (1 p) La velocidad de una reacción química.

Experimental se ha demostrado que en la mayoría de las reacciones químicas se cumple que la velocidad instantánea de reacción es directamente proporcional al producto de las concentraciones de los reactivos, elevadas, según los casos, a exponentes enteros o fraccionarios.

Así en una reacción del tipo: a A + b B + c C + ... → productos

Podemos decir que:

$$v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta} \cdot [C]^{\gamma} \dots$$

Donde  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$  son números enteros o fraccionarios que indican el orden de reacción respecto a cada uno de los reactivos (orden parcial de reacción) y la suma de todos los exponentes determina el orden total de reacción.

La constante k, llamada constante de velocidad, depende de la temperatura y de la energía de activación de la reacción.

De acuerdo a la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\left[\frac{E_a}{R \cdot T}\right]}$$

Esta ecuación indica que la velocidad de reacción aumenta al aumentar la temperatura y al disminuir la energía de activación.

La energía de activación de una reacción disminuye al añadir un catalizador positivo, al transcurrir ésta mediante un nuevo mecanismo de reacción, produciéndose un aumento de la velocidad de reacción

b) (1 p) La constante de equilibrio de una reacción química.

La constante de equilibrio de una reacción química solo depende de la temperatura.

La concentración de los reactivos no influye en el valor de la constante de equilibrio, solo influye en el valor de las concentraciones de las diferentes especies cuando se alcanza el equilibrio.

La adición de un catalizador tampoco influye en la constante de equilibrio, ya que afecta por igual a las energías de activación de los procesos directo e inverso.

## **JUNIO 2015**

El NO<sub>2</sub> y el SO<sub>2</sub> reaccionan según la ecuación: NO<sub>2</sub> (g) + SO<sub>2</sub> (g)  $\rightleftharpoons$  NO (g) + SO<sub>3</sub> (g). Una vez alcanzado el equilibrio, la composición de la mezcla contenida en un recipiente de 1 L de capacidad es 0,6 moles de SO<sub>3</sub>, 0,4 moles de NO, 0,1 moles de NO<sub>2</sub> y 0,8 moles de SO<sub>2</sub>.

a) (1 p) Calcula el valor de  $K_p$  en esas condiciones de equilibrio.

Para este equilibrio la expresión de la constante K<sub>c</sub> es:

$$K_C = \frac{[NO] \cdot [SO_3]}{[NO_2] \cdot [SO_2]} = \frac{0.4 \cdot 0.6}{0.1 \cdot 0.8} = 3$$

La relación entre la constante  $K_p$  y la constante  $K_c$  viene dada por:

$$K_n = K_C \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

Para esta reacción:

$$\Delta n = 0$$
 (no hay variación del número de moles gaseosos)  $\Rightarrow$   $K_n = K_C = 3$ 

b) (1 p) Calcula la cantidad de moles de NO que habría que añadir al recipiente, en las mismas condiciones, para que la cantidad de NO<sub>2</sub>, fuera 0,3 moles tras restablecerse el equilibrio.

Teniendo en cuenta que el volumen del recipiente es de 1 L, el número de moles y la concentración molar coinciden numéricamente.

$$[NO_2]_{eq} = 0, 1 + x = 0, 3 \quad \Rightarrow \quad x = 0, 2 \quad mol/L$$

$$K_{C} = \frac{[NO] \cdot [SO_{3}]}{[NO_{2}] \cdot [SO_{2}]} \Rightarrow 3 = \frac{(0,4+y-x) \cdot (0,6-x)}{(0,3) \cdot (0,8+x)} = \frac{(0,2+y) \cdot (0,4)}{(0,3) \cdot (1)} \Rightarrow y = 2,05 \ mol/L$$

Debemos añadir 2,05 moles de monóxido de nitrógeno.

El yoduro de hidrógeno se descompone a 400 °C de acuerdo con la ecuación:

$$2 \text{ HI }_{(g)} \neq H_{2(g)} + I_{2(g)};$$

Siendo el valor de  $K_c = 0.0156$ .

Una muestra de 0,6 moles de HI se introduce en un matraz de 1 L y parte del HI se descompone hasta que el sistema alcanza el equilibrio.

**DATO**: 
$$R = 0.082 \text{ atm.L.mol}^{-1} \text{.K}^{-1}$$

a) (0,5 p) ¿Cuál es la concentración de cada especie en el equilibrio?

b) **(0,5 p)** Calcula Kp.

$$K_p = K_C \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \implies K_p = 0.0156 \cdot (0.082 \cdot 673)^0 = 0.0156$$

c) (0,5 p) Calcula la presión total en el equilibrio.

$$P_T = C_T \cdot R \cdot T = [(0.06 - 2x) + x + x] \cdot 0.082.673 = 0.6 \cdot 0.082 \cdot 673 = 33.11$$
 atm

d) (0,5 p) Razona cómo afectaría al equilibrio un incremento de la presión.

Un incremento de la presión no afectaría a las condiciones de equilibrio del proceso, ya que en el mismo no se produce una variación del número de moles gaseosos.

## **SEPTIEMBRE 2014**

Para la reacción en fase gaseosa  $CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$  la ecuación de velocidad es  $v = k \cdot [NO_2]^2$ . Justifica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

a) (0.5 p) La velocidad de desaparición del CO es igual que la velocidad de desaparición del NO<sub>2</sub>.

Cierto, ya que reaccionan en proporción 1:1, por lo que la velocidad de desaparición de ambos reactivos es la misma.

b) (0,5 p) La constante de velocidad no depende de la temperatura porque la reacción se produce en fase gaseosa.

Falso, la constante de velocidad, k, es función de la temperatura (Ecuación de Arrhenius) y no del estado físico de un determinado reactivo o producto.

c) (0,5 p) El orden total de la reacción es dos.

Cierto, ya que el orden total de reacción es la suma de los órdenes parciales, y en este caso la ecuación de velocidad solo tiene un orden parcial, el del dióxido de nitrógeno, y es 2.

d) Las unidades de la constante de velocidad serán (mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup>  $\cdot$  s<sup>-1</sup>).

Falso, las unidades de k son:

$$k = \frac{v}{[NO_2]^2} = \frac{mol/L \cdot s}{mol^2/L^2} = L \cdot mol^{-1} \cdot s^1$$

## SEPTIEMBRE 2014

Para las sales cloruro de plata AgCl y sulfuro de plata  $Ag_2S$ , cuyas constantes de producto de solubilidad, a 25 °C, son 1,6.10<sup>-10</sup> y 2,1.10<sup>-49</sup>, respectivamente:

 a) (0,5 p) Formula los equilibrios heterogéneos de disociación y escribe las expresiones para las constantes del producto de solubilidad de cada una de las sales indicadas, en función de sus solubilidades.

b) (0,5 p) Calcula la solubilidad de cada una de estas sales en g.L<sup>-1</sup>

$$\begin{split} s \ (\text{AgCl}) &= \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1, 6.\, 10^{-10}} = 1, 26.\, 10^{-5} \, \frac{\text{mol}}{L} \ \Rightarrow \ s = \ 1, 26.\, 10^{-5} \, \frac{\text{mol}}{L} \ . \ 143, 5 \, \frac{g}{\text{mol}} = 1, 8.\, 10^{-3} \, \text{ g/L} \\ s \ (\text{Ag}_2 \text{S}) &= \ \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \ \sqrt[3]{\frac{2, 1.\, 10^{-49}}{4}} = 1, 26.\, 10^{-5} \, \frac{\text{mol}}{L} \ \Rightarrow \ s = \ 3, 74.\, 10^{-17} \, \frac{\text{mol}}{L} \ . \ 248 \, \frac{g}{\text{mol}} = 9, 3.\, 10^{-15} \, \text{ g/L} \end{split}$$

c) (0,5 p) ¿Qué efecto produce la adición de cloruro de sodio sobre una disolución saturada de cloruro de plata?

Se produce una disminución de la solubilidad del cloruro de plata, ya que un aumento de la concentración del ion cloruro, procedente de la disociación del cloruro de sodio, desplaza el equilibrio de solubilidad del cloruro de plata hacia la izquierda (efecto del ion común).

d) (0,5 p) A una disolución de  $C\ell$  le adicionamos otra de  $Ag^+$ , tal que las concentraciones finales de ambas especies sean  $10^{-4}$  M. Razona si precipitará  $AgC\ell$  (s).

Para que se produzca precipitación de sulfato de estroncio debe cumplirse que:  $[Ag^+]$  .  $[Cl^-] > K_{ps}$ 

$$[10^{-4}]$$
 .  $[10^{-4}] = 10^{-8} > K_{ps} \Rightarrow Si$  que se produce precipitado

#### **JUNIO 2014**

Se introducen 2 moles de COBr<sub>2</sub> en un recipiente de 2 L y se calienta hasta 73 °C. El valor de la constante de equilibrio Kc, a esa temperatura, para el equilibrio COBr<sub>2</sub> (g)  $\rightleftarrows$  CO (g) + Br<sub>2</sub> (g), es 0,09.

a) (0,5 p) Calcula el número de moles de las tres sustancias en el equilibrio.

$$K_{C} = \frac{[CO] \cdot [Br_{2}]}{[COBr_{2}]} \implies 0.09 = \frac{x \cdot x}{1 - x} \implies Resolviendo \begin{cases} \frac{x_{1} = -0.35 \text{ mol/L}}{x_{2} = 0.26 \text{ mol/L}} \\ x_{2} = 0.26 \text{ mol/L} \end{cases}$$

$$\begin{cases} n_{CO} = n_{Br_{2}} = x \cdot V = 0.26 \cdot 2 = 0.52 \text{ mol} \\ n_{COBr_{2}} = (1 - x) \cdot V = (1 - 0.26) \cdot 2 = 1.48 \text{ mol} \end{cases}$$

b) (0,5 p) Calcula en dichas condiciones la presión total del sistema.

$$P_T \cdot V = n_T \cdot R \cdot T \implies P_T = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} = \frac{(0.52 + 0.52 + 1.48) \cdot 0.082 \cdot 346}{2} = 35.75 \text{ atm}$$

c) (0,5 p) Calcula en dichas condiciones el valor de la constante Kp.

$$K_p = K_C \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \implies K_p = 0.09 \cdot (0.082 \cdot 346) = 2.55$$

d) (0,5 p) Si se introduce un mol más de COBr<sub>2</sub>, y se espera a que se alcance de nuevo el equilibrio, cuál será el valor de Kc y razona si aumentará o disminuirá la nueva presión total.

El valor de K<sub>c</sub> no varía ya que depende solamente de la temperatura, y ésta no varía.

Ahora partimos inicialmente de las cantidades del equilibrio anterior más el mol añadido de  $COBr_2$ .

COBr<sub>2</sub> (g) 
$$\rightleftarrows$$
 CO (g) + Br<sub>2</sub> (g)

Conc. Inicial (mol/L) 0,74 + (1/2) = 1,24 0,26 0,26

Reacción (mol/L) -x' x' x'

Conc. Equilibrio (mol/L) 1,24 - x' 0,26 + x'

$$K_C = \frac{[CO] \cdot [Br_2]}{[COBr_2]} \Rightarrow 0,09 = \frac{(0,26+x')^2}{1,24-x'} \Rightarrow Resolviendo \begin{cases} x_{\pm} = -0,675 & mol/L \\ x' = 0,065 & mol/L \end{cases}$$

Ahora el número total de moles en el equilibrio es:

$$n_T = (0.325 + 0.325 + 1.175) \cdot 2 = 3.65 \ mol$$

Ahora hay mayor número de moles en el equilibrio, por lo tanto aumenta la presión.

#### **JUNIO 2014**

El hidróxido de magnesio es poco soluble en aqua (Kps =  $1.8.10^{-11}$ ).

a) (0,5 p) Formula el equilibrio de disolución del hidróxido de magnesio y escribe la expresión para  $K_{\rm ps}$ .

$$Mg(OH)_{2 (s)} \rightleftarrows Mg^{+2}_{(ac)} + 2 OH^{-}_{(ac)} K_{ps} = [Mg^{+2}] \cdot [OH^{-}]^{2}$$

b) (0,5 p) Calcula la solubilidad del hidróxido en mol.L<sup>-1</sup>.

	$Mg(OH)_2$ (s)	$\rightleftarrows$	Mg <sup>+2</sup> (ac)	+	2 OH⁻ (ac)
Conc. Inicial (mol/L)	а				
Reacción (mol/L)	-S		S		2 <i>s</i>
Conc. Equilibrio (mol/L)	a - s		S		2s

$$K_{ps} = [Mg^{+2}] \cdot [OH^{-}]^{2} = s \cdot (2s)^{2} = 4 \cdot s^{3} \implies s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1, 8 \cdot 10^{-11}}{4}} = 1,65 \cdot 10^{-4} \ mol/L$$

c) (0.5 p) Razona cómo afectaría a la solubilidad la adición de ácido clorhídrico.

La solubilidad aumenta, ya que los iones H<sup>+</sup> procedentes de la disociación del ácido clorhídrico reaccionan con los iones hidróxido (reacción ácido-base) formándose aqua. La disminución de la concentración de los iones hidróxido hace que el equilibrio se desplace hacia la derecha.

d) (0.5 p) Razona cómo afectaría a la solubilidad la adición de cloruro de magnesio.

La solubilidad disminuye, ya que se produce un aumento de la concentración de iones magnesio (Mg<sup>+2</sup>) que provoca un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda (efecto del ion común).

## SEPTIEMBRE 2013

Se introduce una mezcla de 0,5 moles de carbono y 0,5 moles de aqua en un recipiente de 1 L y se calienta a una temperatura de 430 °C, alcanzándose el siguiente equilibrio:

$$H_2O(g) + C(s) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g); \Delta H_R^{\circ} > 0$$

a) (1 p) Determina las concentraciones de los componentes de la reacción en el equilibrio, sabiendo que a esa temperatura la constante de equilibrio Kc es 54,3.

Se trata de un equilibrio heterogéneo.

Concentraciones en el equilibrio: 
$$\begin{cases} H_2O = (0,5-x) = (0,5-0,495) = 5.10^{-3} \ mol/L \\ C = (0,5-x) = (0,5-0,495) = 5.10^{-3} \ mol/L \\ CO = x = 0,495 \ mol/L \\ H_2 = x = 0,495 \ mol/L \end{cases}$$

b) Señala razonadamente, cuál de las siguientes medidas produce un aumento de la concentración del monóxido de carbono: 1) Elevar la temperatura. 2) Retirar vapor de agua de la mezcla en el equilibrio. 3) Introducir hidrógeno en la mezcla en equilibrio. 4) Aumentar la presión.

Aumentar la temperatura: desplaza el equilibrio en el sentido endotérmico, en este caso hacia la derecha, produciéndose un aumento de la concentración de monóxido de carbono.

Retirar vapor de agua: el equilibrio se desplaza hacia la izquierda para recuperar la concentración de vapor de agua, produciéndose una disminución de la concentración de monóxido de carbono.

Introducir hidrógeno: el equilibrio se desplaza hacia la derecha para disminuir la concentración de hidrógeno, produciéndose un aumento de la concentración de monóxido de carbono.

Aumentar la presión: el equilibrio se desplaza en el sentido en el que disminuye el número de moles de gas, en este caso hacia la izquierda, disminuyendo la concentración de monóxido de carbono.

Decir razonadamente si son ciertas o falsas las siguientes propuestas en relación con las características básicas de un catalizador.

a) (0,5 p) Un proceso no espontáneo se ve favorecido por la presencia de un catalizador.

Falso. El catalizador no afecta a la espontaneidad de una reacción química, sólo afecta a la energía de activación.

b) (0.5 p) Acelera por igual la reacción directa como la inversa.

Cierto. El catalizador conduce la reacción más rápidamente al estado de equilibrio por ambos sentidos.

c) (0,5 p) Es un reactivo más e interviene por tanto en la reacción química global.

Falso. Aunque el catalizador participa en el proceso propiciando un nuevo mecanismo de reacción, en una de las etapas del mecanismo el catalizador se regenera, por lo que no participa en la reacción global.

d) (0,5 p) En general los catalizadores son muy específicos, activan una reacción en concreto y no el resto de las reacciones posibles.

Cierto. En general, los catalizadores son específicos, es decir, aceleran sólo una reacción concreta y no el resto. Esta especificidad es muy notable en el caso de las enzimas.

#### SEPTIEMBRE 2013

La solubilidad en agua a 25 °C del hidróxido de cobre (II) es  $3,42.10^{-7}$  mol/ $\ell$ :

a) (1 p) Calcula la constante del producto de solubilidad del hidróxido de cobre (II)

	$Cu(OH)_2$ (s)	$\rightleftharpoons$	Cu⁺² (ac)	+	2 OH <sup>-</sup> (ac)
Conc. Inicial (mol/L)	а				
Reacción (mol/L)	S		S		2s
Conc. Equilibrio (mol/L)	a - s		S		2s
$K_{ps} = [C_1]$	$[u^{+2}] \cdot [OH^{-}]^2 = s \cdot (0)$	$(2s)^2 = 4$	$4 \cdot s^3 = 4 \cdot (3,42)$	$(10^{-7})^3 = 1$	., 6. 10 <sup>-19</sup>

- b) (1 p) Razona si la solubilidad aumentará cuando:
  - 1) se añade un ácido a una disolución saturada de hidróxido de cobre (II),

Se produce un aumento de la solubilidad. Los protones liberados por el ácido reaccionan con los iones OH<sup>-</sup>, formándose agua. La disminución de la concentración de iones hidróxido en la disolución produce el consiguiente desplazamiento del equilibrio hacia la derecha.

2) se añade una sal soluble de cobre (II) a una disolución saturada de hidróxido de cobre (II).

Disminuye la solubilidad. La adicción de la sal soluble de cobre (II) produce un aumento de la concentración de iones  $Cu^{+2}$ , produciendo un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda (efecto del ion común).

## **JUNIO 2013**

En un recipiente cerrado de 10 litros en el que se ha hecho el vacío, se introducen 20 g de óxido de mercurio (II) sólido. Se calienta a 400 °C y se alcanza el equilibrio: 2  $HgO_{(s)} \rightleftharpoons 2 Hg_{(g)} + O_{2(g)}$  El valor de Kp para este equilibrio a 400 °C es 0,02.

**DATOS**: Masas atómicas: Hg = 200; 0 = 16.

Determinar:

a) El valor de k<sub>c</sub> para este equilibrio a 400 °C.

$$K_p = K_C \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \implies K_c = \frac{K_p}{(R \cdot T)^{\Delta n}} = \frac{0.02}{(0.082 \cdot 673)^3} = 1.19 \cdot 10^{-7}$$

b) La presión total en el equilibrio.

## **JUNIO 2013**

La energía de activación para la reacción  $A + B \rightarrow C + D$  es de 30 kJ. La energía de activación de la reacción inversa es de 55 kJ. Explicar razonadamente:

NOTA: Utiliza diagramas energéticos del avance de la reacción.

- a) (0,5 p) Si el proceso directo es exotérmico o endotérmico.
- b) (0,5 p) Si la presencia de un catalizador disminuye la energía de activación directa.

Voy a responder conjuntamente los dos primeros apartados.

Si realizamos un diagrama entálpico del proceso, observamos que el proceso directo es exotérmico, ya que la energía de activación del proceso directo es menor que la del proceso inverso, lo que indica que los productos de reacción tienen menos entalpía que los productos.

La presencia de un catalizador disminuye la energía de activación de ambos procesos.



c) (0,5 p) Si un incremento de temperatura aumenta o disminuye la velocidad de reacción y/o la energía de activación.

Un aumento de la temperatura aumenta la velocidad de reacción, ya que incrementa la constante de velocidad de la ecuación diferencial de velocidad de acuerdo a la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)}$$

El incremento de temperatura no afecta a la energía de activación.

d) (0,5 p) Si la entalpia de reacción varía al añadir un catalizador.

La adición de un catalizador no modifica la entalpía de reacción, sólo modifica las energías de activación de los procesos directo e inverso.

#### **JUNIO 2013**

La solubilidad del Pbl2 en agua a 25 °C es 0,70 g/L. Determina:

**DATOS**: Masas atómicas, Pb = 207,2; I = 127,0; Na = 23,0

NOTA: Tanto el yoduro de sodio como el nitrato de plomo (II) son sales solubles.

a) (1 p) La constante del producto de solubilidad.

$$s = 0.70 \frac{g}{L} \cdot \frac{1 \, mol}{461.2 \, g} = 1.52.10^{-3} \, mol/L$$

	PbI <sub>2</sub> (s)	⇄	Pb⁺² (ac)	+	2 I (ac)
Conc. Inicial (mol/L)	a				
Reacción (mol/L)	-s		s		2s
Conc. Equilibrio (mol/L)	a - s		s		2s

$$K_{ps} = [Pb^{+2}] \cdot [I^{-}]^{2} = s \cdot (2s)^{2} = 4 \cdot s^{3} = 4 \cdot (1.52.10^{-3})^{3} = 1.4.10^{-8}$$

b) (1 p) Si precipitará Pbl<sub>2</sub> cuando se añadan 2,0 g de yoduro de sodio a 100 mL de una disolución 0,012 M de nitrato de plomo (II).

Para que se produzca precipitación de yoduro de plomo (II) debe cumplirse que:  $Q>K_{ps}$ 

NaI<sub>(s)</sub> 
$$\rightleftarrows$$
 Na<sup>+</sup><sub>(ac)</sub> + I<sup>-</sup><sub>(ac)</sub> [I<sup>-</sup>] =  $\left[\frac{2 \frac{g}{150} \frac{g}{g}}{0.1 L}\right] = 0.133 \ mol/L$ 

$$Pb(NO_3)_{2 (s)} \rightleftarrows Pb^{+2}_{(ac)} + 2 NO_3^{-}_{(ac)}$$
  $[Pb^{+2}] = 0,012 \ mol/L$ 

Si calculamos el producto iónico de la disolución:

$$Q = [Pb^{+2}] \cdot [I^-]^2 = 0,012 \cdot (0,133)^2 = 2,13 \cdot 10^{-4} > K_{ps} \implies Si \ se \ produce \ precipitado$$

#### SEPTIEMBRE 2012

El hidróxido de cobalto (II) es insoluble en agua, su producto de solubilidad vale  $10^{-15}$ .

a) (0,5 p) Calcula la máxima cantidad de moles del hidróxido que puedes disolver en un litro.

$$K_{ps} = [Co^{+2}] \cdot [OH^{-}]^{2} = s \cdot (2s)^{2} = 4 \cdot s^{3} \implies s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1 \cdot 10^{-15}}{4}} = 6, 3 \cdot 10^{-6} \ mol/L$$

b) (0,5 p) Calcula el pH de una disolución saturada de hidróxido de cobalto (II)

$$p0H = -\log [0H^{-}] = -\log 2s = -\log (2.6, 3.10^{-6}) = 4.9$$
  $\Rightarrow$   $pH = 14 - p0H = 14 - 4.9 = 9.1$ 

c) (0,5 p) Indica y razona algún procedimiento que incremente la solubilidad del hidróxido.

Adicionando un ácido (o disminuyendo el pH). Los protones liberados por el ácido reaccionan con los iones  $OH^-$ , formándose agua, esto produce una disminución de la concentración de iones hidróxido en la disolución y el consiguiente desplazamiento del equilibrio hacia la derecha. Adicionando una sal de amonio. Los iones amonio,  $NH_4^+$ , liberados por la sal reaccionan con los

iones OH-, formándose amoniaco y agua, esto produce una disminución de la concentración de iones hidróxido en la disolución y el consiguiente desplazamiento del equilibrio hacia la derecha.

d) (0,5 p) Razona si la adición de una sal soluble de cobalto (II) disminuirá la solubilidad del hidróxido de cobalto (II) en agua.

Disminuye la solubilidad. La adicción de una sal de magnesio produce un aumento de la concentración de iones  $Mg^{+2}$ , lo que produce un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda (efecto del ion común).

## SEPTIEMBRE 2012

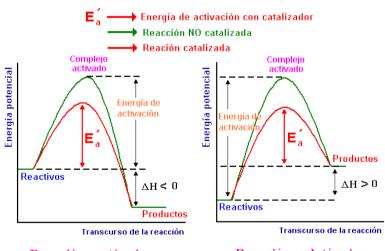
Decir razonadamente si son ciertas o falsas las siguientes propuestas, utiliza un diagrama de energía/avance de la reacción. Cuando se adiciona un catalizador a un sistema reaccionante:

a) (1 p) La variación de entalpia de la reacción se hace más negativa, es decir, la reacción se hace más exotérmica y por tanto es más rápida.

La adicción de un catalizador no modifica los parámetros termodinámicos de la reacción.

b) (1 p) Disminuye la energía de activación del proceso y aumenta la velocidad del mismo.

El catalizador disminuye la energía de activación al permitir un nuevo mecanismo de reacción, esta disminución de la energía de activación produce un aumento de la velocidad del proceso.



Reacción exotérmica

Reacción endotérmica

## SEPTIEMBRE 2012

En un recipiente de 5 L se introduce 1 mol de dióxido de azufre y otro de oxígeno y se calienta a 727°C, con lo que tiene lugar la reacción:  $2 SO_2(g) + O_2(g) \approx 2 SO_3(g)$ .

Una vez alcanzado el equilibrio, se analiza la mezcla encontrando que hay 0,15 moles de SO2. Calcular

DATOS: Masas atómicas

5: 32.0

O: 16,0

a) (1 p) La cantidad de  $SO_3$  que se forma en gramos

	2 SO <sub>2</sub> (g)	+	O <sub>2</sub> (g)	₹	2 SO₃ (g)
Conc. Inicial (mol/L)	0,2		0,2		
Reacción (mol/L)	-2x		-×		2x
Conc. Equilibrio (mol/L)	0,2 - 2x		0,2 - x		2x

$$0,2-2x = \frac{0,15}{3} \quad \Rightarrow \quad x = 0,085 \quad mol/L$$

$$[SO_3]_{eq} = 2x = 2 \cdot 0,085 = 0,17 \quad \frac{mol}{L} \quad \Rightarrow \quad m_{SO_3} = 0,17 \quad \frac{mol}{L} \cdot 5 \quad L \cdot 80 \quad \frac{g}{mol} = 68 \quad g$$

b) (1 p)  $K_c$  y  $K_p$  a dicha temperatura

$$K_{C} = \frac{[SO_{3}]^{2}}{[SO_{2}]^{2} \cdot [O_{2}]} = \frac{[2x]^{2}}{[0,2-2x]^{2} \cdot [0,2-x]} = \frac{[2 \cdot 0,085]^{2}}{[0,2-2 \cdot 0,085]^{2} \cdot [0,2-0,085]} = 279.22$$

$$K_{D} = K_{C} \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \implies K_{D} = 279,22 \cdot (0,082 \cdot 1000)^{-1} = 3,4$$

## **JUNIO 2012**

La solubilidad del hidróxido magnésico en agua es 1,44.10<sup>-4</sup> M.

a) (0,5 p) Calcula el producto de solubilidad del hidróxido magnésico.

$$Mg(OH)_2$$
 (s)  $\stackrel{?}{=}$   $Mg^{+2}$  (ac) + 2  $OH^-$  (ac)   
Conc. Inicial (mol/L) a -- -- -- -- Reacción (mol/L) -s s s 2s   
Conc. Equilibrio (mol/L) a - s s 2s   
 $K_{ns} = [Mg^{+2}] \cdot [OH^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4 \cdot s^3 = 4 \cdot (1,44\cdot10^{-4})^3 = 1,19\cdot10^{-11}$ 

b) (0,5 p) Calcula el pH de una disolución saturada de hidróxido magnésico.

$$pOH = -log \ [OH^{-}] = -log \ 2s = -log \ (2 \cdot 1,44 \cdot 10^{-4}) = 3,54$$
  
 $pH = 14 - pOH = 14 - 3,54 = 10,46$ 

c) (0,5 p) Indica y razona si al elevar el pH de la disolución saturada hasta 12, disminuirá o aumentará la solubilidad del hidróxido.

Disminuirá, ya que al aumentar el pH aumenta la concentración de iones hidróxido de la disolución, por lo que el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

d) (0,5 p) Razona si la adición de una sal soluble de magnesio disminuirá o aumentará la solubilidad del hidróxido de magnesio en agua.

Disminuye la solubilidad. La adicción de una sal de magnesio produce un aumento de la concentración de iones  $Mg^{+2}$ , lo que produce un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda (efecto del ion común).

#### **JUNIO 2012**

Suponer el sistema siguiente en equilibrio: 2  $N_2O$  (g) +  $N_2H_4$  (g)  $\rightleftarrows$  3  $N_2$  (g) + 2  $H_2O$  (g)

Si la presión aumenta, manteniendo la temperatura constante, explicar, justificando la respuesta, si las siguientes proposiciones son falsas o verdaderas.

a) (0,5 p) La constante de equilibrio disminuirá.

Falso. La variación de presión no afecta a la constante de equilibrio, ésta solo se modifica si se produce una variación de temperatura.

b) (0,5 p) El número de moles de  $N_2O(q)$  aumentará.

Cierto. El aumento de presión desplaza el equilibrio en el sentido en el que disminuye el número de moles gaseosos, por lo que este equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

c) (0,5 p) El sistema absorberá calor.

No podemos saberlo, para poder contestar deberíamos conocer la entalpía del equilibrio.

d) (0,5 p) La concentración de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (q) disminuirá.

Falso. El aumento de presión desplaza el equilibrio en el sentido en el que disminuye el número de moles gaseosos, por lo que este equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

## **JUNIO 2012**

(2 p) Sabiendo que en el equilibrio:  $H_2$  (g) +  $I_2$  (g)  $\rightleftarrows$  2 HI (g),  $K_c$  es 50 a 448 °C. Calcula la cantidad de  $H_2$  que debe añadirse a 2 moles de  $I_2$  para que reaccione el 80% del yodo.

Si llamamos V al volumen del recipiente:

	H <sub>2</sub> (g)	+	<b>I</b> <sub>2</sub> (g)	⇄	2 HI (g)
Moles iniciales	α		2		
Reacción (mol)	-x		-×		2x
Moles en el equilibrio	a - x		2 - x		2x

$$x = 2 \cdot 0.8 = 1.6 \ mol$$

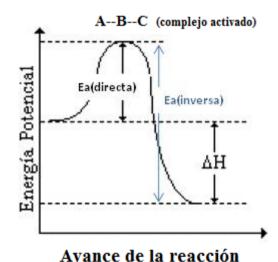
$$K_{C} = \frac{[HI]^{2}}{[I_{2}] \cdot [H_{2}]} = \frac{\left[\frac{2x}{V}\right]^{2}}{\left[\frac{2-x}{V}\right] \cdot \left[\frac{a-x}{V}\right]} = \frac{[2x]^{2}}{[2-x] \cdot [a-x]} \Rightarrow 50 = \frac{[3,2]^{2}}{[0,4] \cdot [a-1,6]}$$

 $a = 2,112 \ mol \ de H_2$ 

## **JUNIO 2012**

Representa mediante un diagrama de entalpias, el trascurso de la reacción de descomposición,  $A \rightarrow B + C$ , que es exotérmica, e indica en el gráfico:

- a) (0,5 p) La energía de activación
- b) (0,5 p) La entalpia de reacción
- c) (0,5 p) El estado de transición o complejo activado
- d) (0,5 p) La energía de activación de la reacción inversa (B +  $C \rightarrow A$ )



En un recipiente de 5 L se introduce 1 mol de dióxido de azufre y otro de oxígeno, se calienta el recipiente hasta  $1000 \, ^{\circ}C$  hasta que se establece el equilibrio:  $2 \, SO_2 \, (g) + O_2 \, (g) \ \rightleftarrows \ 2 \, SO_3 \, (g)$ . Calcula:

a) (0,75 p) La cantidad de trióxido de azufre formado si en el equilibrio hay 0,15 moles de dióxido.

b) (0,75 p)  $K_c y K_p$  a dicha temperatura.

$$K_{C} = \frac{[SO_{3}]^{2}}{[SO_{2}]^{2} \cdot [O_{2}]} = \frac{[2x]^{2}}{[0,2-2x]^{2} \cdot [0,2-x]} = \frac{[2 \cdot 0,085]^{2}}{[0,2-2 \cdot 0,085]^{2} \cdot [0,2-0,085]} = 279,22$$

$$K_{D} = K_{C} \cdot (R \cdot T)^{\Delta D} \implies K_{D} = 279,22 \cdot (0,082 \cdot 1273)^{-1} = 2,67$$

c) (0,5 p) Razona la influencia de un incremento de la presión en el equilibrio.

Un aumento de la presión produciría un desplazamiento del equilibrio hacia la derecha, sentido en el que disminuye el número de moles gaseosos.

## SEPTIEMBRE 2011

El yoduro de plomo (II), PbI<sub>2</sub>, es insoluble y su producto de solubilidad es 10<sup>-8</sup>.

a) (1 p) Determina la solubilidad del yoduro de plomo (II)

PbI<sub>2</sub> (s) 
$$\rightleftharpoons$$
 Pb<sup>+2</sup> (ac) + 2 I<sup>-</sup> (ac)

Conc. Inicial (mol/L) a -- -- 2s

Reacción (mol/L) -s s s 2s

Conc. Equilibrio (mol/L) a - s  $= \frac{3}{4} = \frac{10^{-8}}{4} = 1,36.10^{-3} \quad mol/L$ 

b) (0,5 p) Determina si la adición de NaI, sal soluble, aumentará la solubilidad del PbI2

Disminuye la solubilidad. La adicción de yoduro de sodio produce un aumento de la concentración de iones  $\mathbf{I}^{-}$ , lo que produce un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda (efecto del ion común).

c) (0,5 p) Deduce cuál es la mínima concentración de anión yoduro necesaria para precipitar  $PbI_2$ , en una disolución que ya contiene iones  $Pb^{+2}$  en concentración  $10^{-3}$  mol/L

Para que comience a precipitar yoduro de plomo (II), debe cumplirse:

$$Q > K_{ps}; \quad Q = [Pb^{+2}] \cdot [I^{-}]^{2} > K_{ps} \implies [I^{-}] > \sqrt{\frac{K_{ps}}{[Pb^{+2}]}} > \sqrt{\frac{10^{-8}}{10^{-3}}} > 3,16.10^{-3} \mod L$$

Dada la reacción en equilibrio: 2  $SO_3$  (g)  $\neq$  2  $SO_2$  (g) +  $O_2$  (g), y sabiendo que la reacción es endotérmica, indica y razona como afecta al equilibrio:

a) (0,5 p) La disminución de la presión

El equilibrio se desplaza hacia la derecha, ya que una disminución de la presión desplaza el equilibrio en el sentido en que aumenta el número de moles gaseosos.

b) (0,5 p) El aumento de la temperatura

El equilibrio se desplaza hacia la derecha, ya que un aumento de temperatura desplaza el equilibrio en el sentido del proceso endotérmico.

c) La presencia de un catalizador

La adición de un catalizador no afecta a las condiciones de equilibrio, solo disminuye el tiempo que éste tarda en alcanzarse.

d) La adición de  $O_2(q)$ 

Desplaza el equilibrio hacia la izquierda, para de este modo disminuir la concentración de oxígeno molecular, oponiéndose a la variación introducida.

## **JUNIO 2011**

El hidróxido de magnesio es insoluble, su producto de solubilidad es 8,9.10<sup>-12</sup>.

a) (0,5 p) Calcula la máxima cantidad de hidróxido de magnesio que podré disolver en un litro

$$Mg(OH)_2$$
 (s)  $\stackrel{?}{=}$   $Mg^{+2}$  (ac) +  $2 OH^-$  (ac)   
Conc. Inicial (mol/L) a -- -- -- Reacción (mol/L) -- s s 2s   
Conc. Equilibrio (mol/L)  $a-s$  s  $2s$ 

$$K_{ps} = [Mg^{+2}] \cdot [OH^{-}]^{2} = s \cdot (2s)^{2} = 4 \cdot s^{3} \implies s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{8, 9 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1, 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

b) (0,5 p) Calcula el pH de una disolución saturada de hidróxido de magnesio

$$pOH = -\log [OH^{-}] = -\log 2s = -\log (2.1, 3.10^{-4}) = 3.6$$
  
 $pH = 14 - pOH = 14 - 3.6 = 10.4$ 

c) (0,5 p) Indica y razona algún procedimiento que incremente la solubilidad del hidróxido de magnesio

Adicionando un ácido (o disminuyendo el pH). Los protones liberados por el ácido reaccionan con los iones  $OH^-$ , formándose agua, esto produce una disminución de la concentración de iones hidróxido en la disolución y el consiguiente desplazamiento del equilibrio hacia la derecha.

Adicionando una sal de amonio. Los iones amonio,  $NH_4^+$ , liberados por la sal reaccionan con los iones  $OH^-$ , formándose amoniaco y agua, esto produce una disminución de la concentración de iones hidróxido en la disolución y el consiguiente desplazamiento del equilibrio hacia la derecha.

d) (0,5 p) Razona si la adición de una sal soluble de magnesio disminuirá la solubilidad

Disminuye la solubilidad. La adicción de una sal de magnesio produce un aumento de la concentración de iones  $Mg^{+2}$ , lo que produce un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda (efecto del ion común).

## **JUNIO 2011**

En un recipiente de 1 L, en el que inicialmente se ha hecho el vacío, se introducen 2 g de carbono sólido, 0,1 mol de  $CO_2$  (g) y 0,01 mol de CO (g). Al calentar a 1000 K se alcánzale equilibrio: C (s) +  $CO_2$  (g)  $\rightleftarrows$  2 CO (g). Cuando se alcanza el equilibrio el recipiente contiene 1,97 g de carbono sólido. Calcula:

a) (1 p) Kc y Kp

Conc. Inicial (mol/L) 0,167 0,1 0,01 0,01 Reacción (mol/L) -x -x 0,1 -x 0,1 +2x Conc. Equilibrio (mol/L) 0,167 - x 0,1 - x 0,01 +2x 
$$[C(s)]_{eq} = 0,164 = 0,167 - x \Rightarrow x = 0,003 \ mol/L$$

$$K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} = \frac{[0,01+2x]^2}{[0,1-x]} = \frac{[0,01+2.0,003]^2}{[0,1-0.003]} = 2,64.10^{-3}$$

$$K_p = K_C \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \implies K_p = 2,64.10^{-3} \cdot (0,082 \cdot 1000) = 0,216$$

b) (0,5 p) Determina la composición en el equilibrio si la cantidad inicial de carbono hubiese sido de 1 q

Como las condiciones de equilibrio son las mismas que en el apartado a) (misma temperatura), se va descomponer la misma cantidad de carbono (0,003 mol/L) y se van a formar las mismas cantidades de monóxido y de dióxido de carbono, Lo único que va a cambiar es la cantidad de carbono que hay en el equilibrio ya que partimos de una cantidad inicial diferente.

$$[CO_2] = 0, 1 - x = 0, 1 - 0,003 = 0,097 \ mol/L$$

$$[CO] = 0,01 + 2x = 0,01 + 2 \cdot 0,003 = 0,016 \ mol/L$$

$$m_C = \left(\frac{1}{12} - 0,003\right) \cdot V \cdot M_{molar} = (0,08) \cdot 1 \cdot 12 = 0,964 \ g$$

c) (0,5 p) Explica si se obtendrá, una vez alcanzado el equilibrio, más cantidad de CO introduciendo las mismas cantidades de reactivos y productos en un recipiente más pequeño

No, ya que al disminuir el volumen el equilibrio se desplaza hacia la izquierda (menor número de moles de gas)

#### **JUNIO 2011**

Si en una reacción añadimos un catalizador, razona si son verdaderas o falsas las siguientes proposiciones.

a) (0,5 p) La entalpía de la reacción disminuye

Falso, el catalizador modifica la velocidad de reacción, pero no influye en los parámetros termodinámicos del proceso.

b) (0,5 p) La reacción se hace más espontánea

Falso, el catalizador modifica la velocidad de reacción, pero no influye en los parámetros termodinámicos del proceso.

c) (0,5 p) Se incrementa la energía de activación

Falso, el catalizador aumenta la velocidad de reacción al permitir un nuevo mecanismo de reacción con una menor energía de activación.

d) (0,5 p) Se llega más rápidamente al equilibrio: Reactivos ≠ Productos

Cierto, ya que al permitir un nuevo mecanismo de reacción con una menor energía de activación, el equilibrio se alcanza en menor tiempo.

## SEPTIEMBRE 2010

Se estudia el siguiente equilibrio:  $N_2O_4$  (g)  $\neq$  2  $NO_2$  (g), cuya  $K_p$  a 298 K es 0,15 Justifica:

a) (1 p) ¿En qué sentido evolucionará, hasta alcanzar el equilibrio, una mezcla inicial de ambos gases cuya presión parcial sea la misma e igual a 1 atm?

Para comprobar el sentido de la evolución calculamos el cociente de reacción:

$$Q = \frac{\left(P_{NO_2}\right)^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{1^2}{1} = 1 \quad \Rightarrow \quad Q > Kp$$

Esto implica que la reacción, para alcanzar el equilibrio, evolucionará hacia la izquierda, alcanzándose el equilibrio cuando Q=Kp.

b) (1 p) Si una vez alcanzado el equilibrio se comprime la mezcla, ¿qué le ocurrirá a la cantidad de  $NO_2$ ? ¿Cómo será la descomposición de  $N_2O_4$ , exotérmica o endotérmica, si un aumento de la temperatura provoca un aumento de la concentración de  $NO_2$ ?

Si se comprime la mezcla, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, ya que un aumento de presión (o una disminución de volumen) desplaza el equilibrio en el sentido en el que disminuye el número de moles de gas. Por lo tanto, disminuirá la cantidad de NO<sub>2</sub>.

Si un aumento de la temperatura desplaza el equilibrio hacia la derecha, implica que el equilibrio de descomposición del  $N_2O_4$  es endotérmico, ya que un aumento de la temperatura siempre desplaza el equilibrio en el sentido endotérmico.

## **JUNIO 2010**

Se dispone de un recipiente que contiene C(s),  $H_2(g)$  y  $CH_4(g)$  en equilibrio según:

$$C(s) + 2 H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) \Delta H = -75 kJ$$

Indica razonadamente si la concentración de metano aumentará, disminuirá o permanecerá constante si:

a) (0,5 p) Aumenta la temperatura

Al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza en el sentido endotérmico, en este caso hacia la izquierda, por lo que la concentración de metano disminuirá.

b) (0,5 p) Aumenta la presión a T constante

Al aumentar la presión, a T = cte., el equilibrio se desplaza en el sentido en el que exista un menor número de moles gaseosos, en este caso hacia la derecha, por lo que aumentará la concentración de metano.

c) (0,5 p) Se introduce C(s) en el recipiente a T constante

La introducción de carbono en el recipiente no influye en el equilibrio, ya que el carbono se encuentra en estado sólido y el equilibrio es heterogéneo. La concentración de metano no varía.

d) (0,5 p) Se elimina parte del  $H_2(g)$  presente a T constante

Al eliminar parte del hidrógeno el equilibrio se desplaza hacia la izquierda (para aumentar la concentración de hidrógeno) en aplicación del principio de Le Chatelier (el equilibrio se desplaza en

el sentido en que se opone a la variación experimentada). Ello supone una disminución de la concentración de metano.

#### **JUNIO 2010**

En un recipiente cerrado y vacío de 200 mL se introducen 0,640 g de bromo y 1,016 g de yodo. Se eleva la temperatura a  $150\,^{\circ}\text{C}$  y se alcanza el equilibrio:

$$Br_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2 BrI(g)$$

El valor de K<sub>c</sub> para este equilibrio a 150 °C es 280. Calcular:

**DATOS**: Masas atómicas: Br = 80; I = 127

a) (0,75 p) El valor de K<sub>p</sub> para este equilibrio a 150 °C.

$$K_p = K_C \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \implies K_p = 280 \cdot (0.082 \cdot 423)^0 = 280$$

b) (0,75 p) La presión total en el equilibrio.

c) Los gramos de yodo en el equilibrio.

$$m_{l_2} = (0.02 - x) \cdot V \cdot M_{molar} = (0.02 - 0.0179) \ mol/L \cdot 0.2 \ L \cdot 254 \ g/mol = 0.107 \ g \ de \ I_2$$

## SEPTIEMBRE 2009

- (2 p) Para un determinado equilibrio químico en fase gaseosa, se sabe que un aumento de la temperatura provoca un desplazamiento de la reacción hacia la izquierda, mientras que un aumento de la presión provoca el desplazamiento de la reacción hacia la derecha. Indica justificadamente de cuál de estos tres equilibrios se trata:
  - a)  $A(q) + B(q) \neq C(q) + D(q)$ , exotérmica.
  - b)  $A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g)$ , endotérmica.
  - c)  $2 A (g) \rightleftharpoons B (g)$ , exotérmica.

Un aumento de temperatura desplaza el equilibrio en el sentido del proceso endotérmico, por lo que si el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, queda descartado el equilibrio b). Un aumento de presión desplaza el equilibrio en el sentido en el que disminuye el número de moles gaseosos, por lo que el equilibrio que responde a este comportamiento es el c).

## SEPTIEMBRE 2009

A 425 °C la K<sub>c</sub> del equilibrio:  $I_2(q) + H_2(q) \neq 2$  HI (q), vale 54,8

**DATOS**: Masas atómicas: I = 126,9; H = 1,01.

a) (0,75 p) Indicar en qué sentido se desplazara la reacción si en un recipiente de 10,00 L se introducen 12,69 g de  $I_2$ ; 1,01 g de  $H_2$  y 25,58 g de HI y se calienta a 425 °C.

$$Q = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{[0,02]^2}{[0,05] \cdot [0,005]} = 1,6$$
  $\Rightarrow Q \neq K_c \Rightarrow La \ reacci\'on \ no \ est\'a \ en \ equilibrio$ 

## Como Q < K<sub>c</sub>, para que el sistema alcance el equilibrio debe evolucionar hacia la derecha

b) (0,75 p) Calcular las concentraciones de  $I_2$ ,  $H_2$  y HI cuando se alcance el equilibrio a la temperatura dada.

$$K_{c} = \frac{[HI]^{2}}{[H_{2}] \cdot [I_{2}]} \Rightarrow 54.8 = \frac{[0.02 + 2x]^{2}}{[0.05 - x] \cdot [0.005 - x]} \Rightarrow Resolviendo \begin{cases} x_{4} = 0.056 \text{ mol/L} \\ x_{2} = 4.76.10^{-3} \text{ mol/L} \end{cases}$$

Concentraciones en el equilibrio: 
$$\begin{cases} [HI] = (0,02+2x) = (0,02+2 \cdot 4,76 \cdot 10^{-3}) = 0,0295 \ \textit{mol/L} \\ [H_2] = (0,05-x) = (0,05-4,76 \cdot 10^{-3}) = 0,04524 \ \textit{mol/L} \\ [I_2] = (0,005-x) = (0,005-4,76 \cdot 10^{-3}) = 0,00024 \ \textit{mol/L} \end{cases}$$

c) (0,5 p) Calcular el valor de Kp.

$$K_{p} = K_{c} \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = K_{c} \cdot (R \cdot T)^{0} = K_{c} = 54.8$$

#### **JUNIO 2009**

Sea el equilibrio: C (s) +  $CO_2$  (g)  $\rightleftarrows$  2 CO (g);  $\triangle H$  = 119,8 kJ Contestar razonadamente cómo modifica el equilibrio:

a) (0.5 p) Disminuir el número de moles de carbono

No se modifica el equilibrio (mientras haya carbono suficiente para mantenerlo), ya que se trata de un equilibrio heterogéneo sólido-gas y el carbono es sólido.

b) (0,5 p) Aumentar el número de moles de dióxido de carbono

El equilibrio se desplaza hacia la derecha, ya que de este modo disminuye la cantidad de dióxido de carbono de acuerdo al principio de Le Chatelier.

c) (0,5 p) Disminuir la temperatura

Una disminución de la temperatura desplaza el equilibrio, de acuerdo al principio de Le Chatelier, en el sentido exotérmico, por lo que este equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

d) (0.5 p) Aumentar la presión

Un aumento de la presión desplaza el equilibrio, de acuerdo al principio de Le Chatelier, en el sentido en el que disminuye el número de moles de gas, por lo que este equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

#### **JUNIO 2009**

Una mezcla de 2,5 moles de nitrógeno y 2,5 moles de hidrógeno se colocan en un reactor de 25,0 litros y se calienta a 400 °C. En el equilibrio ha reaccionado el 5% del nitrógeno. Calcula:

a) (1 p) Los valores de la constante de equilibrio  $K_c$  y  $K_p$ , a 400 °C para la reacción:

	$N_2(g) + 3$	3 H <sub>2</sub> (g)	≥ 2 NH <sub>3</sub> (g)		
	N <sub>2</sub> (g)	+	3 H <sub>2</sub> (g)	⇄	2 NH₃ (g)
Conc. Inicial (mol/L)	0,1		0,1		
Reacción (mol/L)	-×		-3×		2×
Conc. Equilibrio (mol/L)	0.1 - x		0.1 - 3x		2x

$$x = 0, 1. 0, 05 = 5.10^{-3} mol/L$$

$$K_{C} = \frac{[NH_{3}]^{2}}{[N_{2}] \cdot [H_{2}]^{3}} = \frac{[2x]^{2}}{[0, 1 - x] \cdot [0, 1 - 3x]^{3}} = \frac{[10^{-2}]^{2}}{[0, 1 - 5 \cdot 10^{-3}] \cdot [0, 1 - 1, 5 \cdot 10^{-2}]^{3}} = 1,714$$

$$K_{p} = K_{C} \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \implies K_{p} = 1,714 \cdot (0,082 \cdot 673)^{-2} = 5,63 \cdot 10^{-4}$$

b) (1 p) Las presiones parciales de los gases en el equilibrio.

$$P_{N_2} = [N_2] \cdot R \cdot T = (0, 1 - 5.10^{-3}) \cdot 0,082 \cdot 673 = 5,24 \ atm$$
 $P_{H_2} = [H_2] \cdot R \cdot T = (0, 1 - 1, 5.10^{-2}) \cdot 0,082 \cdot 673 = 4,69 \ atm$ 
 $P_{NH_3} = [NH_3] \cdot R \cdot T = (1.10^{-2}) \cdot 0,082 \cdot 673 = 0,552 \ atm$