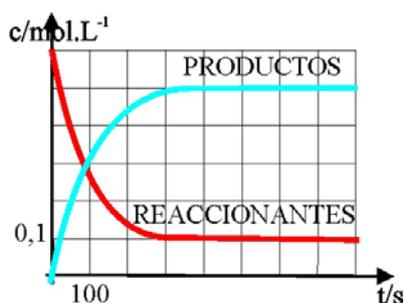


TEST DE EQUILIBRIO QUÍMICO I



1*. En las reacciones de primer orden, dado que $v = -dc/dt$ (el signo menos indicará disminución de la concentración con la velocidad), y $v = kc$, la función que representa la variación de la concentración de los reaccionantes y de los productos de reacción con el tiempo, es una curva, tal como la de la figura. Sin embargo, experimentalmente se demuestra, que en las reacciones reversibles, al cabo de cierto tiempo, la concentración se va a mantener constante. Esto quiere decir que:

- a) La velocidad de reacción es cero
- b) La reacción terminó
- c) La velocidad con que se gastan los reaccionantes es igual a la de su formación
- d) Se ha alcanzado un estado de equilibrio
- e) No se obtiene más rendimiento en la reacción

Solución

Si la concentración de reaccionantes y productos al cabo de 300s, se mantiene constante, quiere decir que la velocidad con que se gastan los reaccionantes es igual a la de su formación, lo que implica un equilibrio dinámico, y por lo tanto sino se actúa sobre la reacción no se obtiene más cantidad de reaccionantes. Por lo tanto son correcta las propuestas c, d y e.

2. En 1801, en “Investigaciones sobre las leyes de la afinidad”, el francés Berthollet, explica el efecto masa, a través del cual, al aumentar la concentración se producía una reacción mas completa, pero hasta un punto en el que los productos finales producen los iniciales alcanzándose un estado de equilibrio. Esta es la primera referencia a la ley que rige actualmente los procesos reversibles. Este estado de equilibrio se caracterizará por:

- a) El aumento continuado de la concentración de los productos
- b) La disminución permanente de la concentración de los reaccionantes
- c) La igualdad en las concentraciones de los reaccionantes y de los productos
- d) La constancia de las concentraciones al cabo de determinado tiempo

Solución

Según lo explicado anteriormente la concentración se mantiene constante, como indica el apartado d.

3. 60 años mas tarde de la publicación de los trabajos de Berthollet, otro francés de apellido parecido Berthelot, junto con Saint Gilles, estudia el proceso de esterificación, en el cual alcohol+ ácido produce éster + agua, indicando que “la cantidad de éster formado es proporcional al producto de las sustancias reaccionantes e inversamente proporcional al volumen”. Sin embargo al no considerar la reacción inversa, no pudieron materializar la:

- a) Ley del equilibrio químico
- b) Ley de conservación de la masa
- c) Ley de la constancia de las concentraciones
- d) Ley de los volúmenes constantes

Solución

Es correcta la a, o ley de acción de masas, como se menciona en a.

4. Ya en 1850, Williamson, había observado que en la reacción de esterificación del ácido acético con etanol, se alcanzaba un estado tal, que al modificar la concentración de alguno de los integrantes en la misma, ella misma modificaba los demás, concibiendo que se había alcanzado un estado de equilibrio dinámico. 14 años después, dos profesores de química de la universidad de Cristianía (actualmente Oslo), Cato Guldberg, de Matemáticas y Peter Waage de Química, cuñados, establecieron que las velocidades de la reacción directa e inversa eran proporcionales a las masas activas, y de su igualdad, dedujeron una ley que se denominó, de:

- a) las proporciones definidas
- b) acción de masas
- c) las proporciones múltiples
- d) constancia de las velocidades

Solución

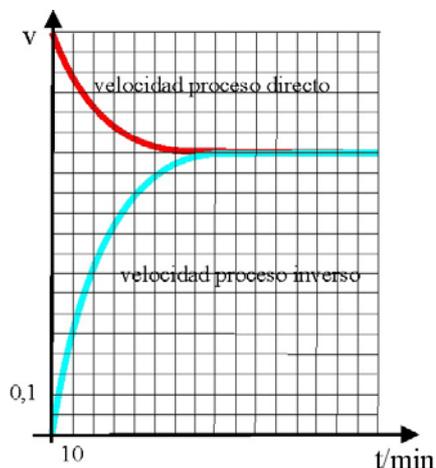
Como se ha indicado antes es la ley de acción de masas como indica la propuesta b.

5*. El 11 de marzo de 1864, los profesores Guldberg y Wage, de matemáticas y química respectivamente, de la universidad de Cristianía (actualmente Oslo), publicaron un trabajo con el título de “Ley de acción de masas”, que pasó desapercibido hasta que en 1867 se tradujo al francés. Suponían una reacción de doble desplazamiento $A + B = A' + B'$ (lo aplicaron al sulfato bórico con carbonato potásico), siendo sus concentraciones respectivas (que llamaron masas activas) p , q , p' y q' , de ese modo las “fuerzas de afinidad” entre A y B eran iguales a kpq , siendo k un llamado coeficiente de afinidad, mientras que las fuerzas opuestas que causaban la regeneración de A y B , lo eran a $k'p'q'$, en consecuencia llegaba un punto en el que ambas fuerzas eran iguales, produciéndose un equilibrio en el cual la relación entre las masas activas (actualmente concentraciones o actividades) intervinientes:

- Era un cociente de coeficientes
- Tendía a cero
- Era constante
- Tendía a la unidad

Solución

Como se ha explicado en el enunciado era un cociente de coeficientes, que posteriormente serían las constantes cinéticas de la reacción, que van a depender de la temperatura por eso este cociente constante sólo va a depender de T . Es correcta la c y la a .



6*. Lemoine en 1877, y después Bodenstein, estudiaron la reacción entre el yodo y el hidrógeno para formar yoduro de hidrógeno en fase gaseosa. El estudio gráfico de la variación de la velocidad con el tiempo para los dos procesos, el directo con formación de yoduro de hidrógeno y el inverso con la descomposición del mismo, es el que se presenta. En dichas gráficas observamos que al cabo de un tiempo t , la velocidad v_1 , que corresponde a la formación del producto (reacción directa), es igual en módulo, a la velocidad v_2 , con que se vuelven a formar los reaccionantes gastándose los productos (reacción inversa). Ello te permitirá asegurar que en dicho proceso:

- $v_1 = v_2$
- El cociente de las concentraciones de productos y reaccionantes es una constante K
- Al cabo de 80 minutos se alcanza el estado de equilibrio que ya no depende del tiempo
- La constante K solo depende de P , V y T

Solución

La observación de la gráfica indica que $v_1 = v_2$ y cuando ocurre el cociente de las concentraciones de productos y reacciones es una constante K , como nos indica la L.A.M. Este estado de equilibrio se produce a los 80 minutos, a partir de este momento las velocidades son iguales. Como se ha dicho la constante K , sólo depende de la temperatura. Por lo tanto son correctas las propuestas a , b y c .

7. La constante de equilibrio según la ley de acción de masas tal como fue definida por Guldberg y Waage, vendrá expresada en:

- moles/litro
- moles/litro.segundo
- atmósferas
- es adimensional
- moles.atmósfera/litro

Solución

Se considera adimensional, dado que sus dimensiones serían variables según el proceso al que se aplicara.

8*. Inicialmente el equilibrio se estudió en sistemas líquidos tales como la reacción de esterificación. Va a ser Van't Hoff, en 1886, el que suponiendo que en un sistema gaseoso en equilibrio los componentes se comportan como gases ideales, determine una constante de equilibrio en función de las presiones parciales que ejercerían los gases producto de la reacción y los reaccionantes. Dicha constante K_p , está relacionada con K_c a través de:

- La ecuación de los gases ideales
- El incremento de moles entre los productos y los reaccionantes
- La temperatura del sistema en equilibrio y el incremento de moles entre productos y reaccionantes
- La presión que se ejerce en el equilibrio

Solución

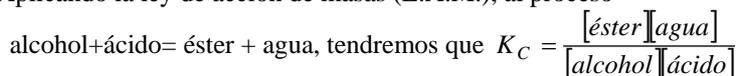
Dado que Van't Hoff aplicando la ecuación de los gases ideales $PV=nRT$, y sustituyendo n/V (concentración) por P/RT , llegó a la relación $K_c = K_p(RT)^{-\Delta n}$, siendo Δn la variación de los moles de compuesto en estado gas, finales e iniciales. Por este motivo sólo son correctas la a y la c

9. El prefijo et que en la nomenclatura orgánica se le asigna a todos los compuestos que tienen 2 carbonos, proviene de lo que ahora conocemos como éter, antes aceite dulce de vitriolo, descubierto ya en 1540, por Valerio Cordus, dada su inflamabilidad y facilidad para arder (aither es arder en griego). Aither, generó éter y de ahí etílico, alcohol con dos carbonos, que generalizó el et para compuestos orgánicos dos carbonos. Si mezclamos 1 mol de etílico, con otro de etanoico, repitiendo la tan estudiada reacción prototipo de esterificación, de Williamson, Berthelot y Gilles y la mezcla en equilibrio contiene 2/3 de mol de éster y otro tanto de agua, podrás afirmar que la constante de equilibrio a esa temperatura será:

- 1/4
- 2/3
- 1
- 4

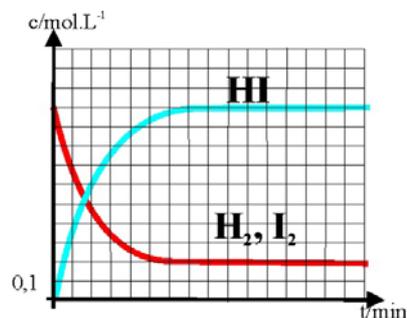
Solución

Aplicando la ley de acción de masas (L.A.M.), al proceso



sustituyendo, dado que los volúmenes se anulan, queda $K_c=4$, tal como se propone en d

	REACCIONANTES \rightleftharpoons PRODUCTOS			
moles	alcohol	ácido	éster	agua
iniciales	1	1		
reaccionan	x	x		
finales	1-x	1-x	x= 2/3	x=2/3
finales	1/3	1/3	2/3	2/3

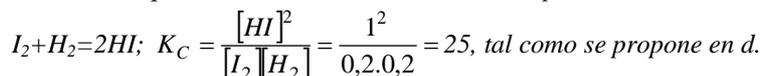


10. El gráfico dado refleja la variación de las concentraciones de los integrantes en la síntesis del yoduro de hidrógeno en fase gaseosa. Si para obtenerlo hemos introducido 1 mol de yodo y otro de hidrógeno en un balón de 1 litro y hemos calentado hasta 100°C, dirás si observas con cuidado la gráfica que K_c vale:

- 40
- 64
- 0,025
- 25

Solución

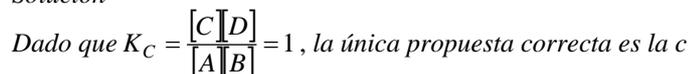
Si tenemos que los tramos horizontales corresponden a la situación de equilibrio y aplicando la L.A.M al proceso



11. Si en un proceso $A + B = C + D$, te dicen que la constante de equilibrio K_c , es 1, puedes interpretarlo como que:

- La cantidad de producto obtenida al final es igual a la inicial
- Hay igual número de moles al final que al principio
- El producto de la concentración de A y B, es igual al C y D
- El rendimiento de la reacción es del 50%

Solución

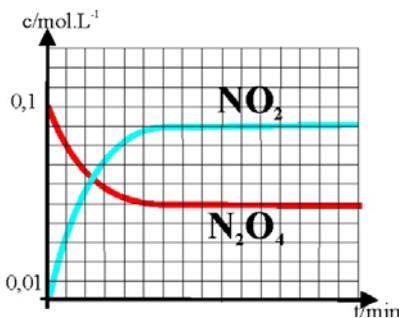


12. K_C será igual a K_P :
 a) En todos los equilibrios en disolución
 b) Cuando valga 1
 c) Siempre que el número de moles de los productos sea igual al de los reaccionantes
 d) a 0°

Solución
 Partiendo de la expresión $K_C = K_P (RT)^{-\Delta n}$, serán iguales si $\Delta n = 0$, o sea cuando los moles de los productos sean iguales al de los reaccionantes, como se propone en c. En los equilibrios en disolución no existe K_P que sólo se aplica a los que ocurren en fase gaseosa. T siempre > 0 , porque se trata de temperaturas absolutas.

- 13*. Muchas veces habrás observado que K_P es menor que K_C , esto solo ocurre si:
 a) Los moles de los productos son más que los moles de los reaccionantes
 b) Los moles de los productos son menos que los moles de los reaccionantes
 c) La temperatura absoluta es muy baja y el número de moles de los productos es mayor que el de los reaccionantes
 d) La temperatura absoluta es muy baja y el número de moles de los productos es menor que el de los reaccionantes

Solución
 Partiendo de la expresión $K_C = K_P (RT)^{-\Delta n}$, $K_C (RT)^{\Delta n} = K_P$; $(RT)^{\Delta n} < 1$, esto ocurre si $RT > 1$ y $\Delta n < 0$, o si $RT < 1$ y $\Delta n > 0$, $0,082T < 1$; $T < 12,2K$ (temperatura muy baja) y $n_{\text{Productos}} > n_{\text{Reaccionantes}}$, como se propone en c.

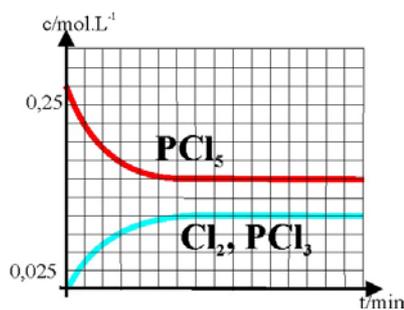


13. Antiguamente la mezcla del tetraóxido de dinitrógeno, y el dióxido en equilibrio fue llamada por el inglés Graham que la estudió, peróxido de nitrógeno, creyendo que se trataba de un único compuesto. El gráfico dado refleja la variación de las concentraciones de los integrantes en la descomposición del tetraóxido de dinitrógeno en el dióxido correspondiente en fase gaseosa. Si para obtenerlo hemos introducido 0,1 moles de tetraóxido en un balón de 10 litros y hemos calentado hasta 350K, dirás si observas con cuidado la gráfica que K_P vale aproximadamente:

- a) 4,6 b) 6,4 c) 0,025 d) 2

Solución

Tal como en el test anterior $K_C = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{0,09^2}{0,05} = 0,16$, pero como $K_C = K_P (RT)^{-\Delta n}$; $K_P = 0,16(0,082 \cdot 350)^1 = 4,6$, tal como se indica en a.



14. El pentacloruro de fósforo fue descubierto por el inglés Davy en 1810, pero su disociación por encima de los $300^\circ C$, solo fue conocida por Wurtz, 60 años después. El gráfico dado refleja la variación de las concentraciones de los integrantes en la descomposición del pentacloruro de fósforo en tricloruro y cloro en fase gaseosa. Si para obtenerlo hemos introducido 2,5 moles de pentacloruro en un balón de 10 litro y hemos calentado hasta 543K, dirás si observas con cuidado la gráfica que el grado de disociación α vale:

- a) 0,4 b) 0,6 c) 0,8

mientras que K_P vale aproximadamente

- a) 4 b) 3 c) 0,5

Solución

En la gráfica se observa que los 0,25 moles de PCl_5 iniciales se han transformado en 0,15 moles al alcanzar el equilibrio, por tanto se han descompuesto 0,1 moles. Dado que el grado de disociación o descomposición es la cantidad que lo hace de un mol inicial, dirás que $\alpha = 0,4$ como se propone en a. Puesto que el proceso $PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$, aplicando la L.A.M. con

los datos obtenidos de la gráfica $K_C = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{0,1^2}{0,15} = 0,067$. Pero como $K_C = K_P (RT)^{-\Delta n}$;

$K_P = 0,067(0,082 \cdot 543)^1 = 2,97$, tal como se propone en b.

15*. En un proceso en equilibrio $A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$, a 500K, en un recipiente de 10L, los moles iniciales de A y B fueron respectivamente 3 y 1 moles y en el equilibrio se encontró que el número de moles de C es la mitad que de B. Por todo ello podrás asegurar que

- La concentración en el equilibrio de A es $0,28 \text{ mol.L}^{-1}$
- La concentración en el equilibrio de C es de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$
- K_c vale $0,071$
- K_p vale $0,036$

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

Solución:

A la vista de los valores indicados en las tablas adjuntas y teniendo en cuenta que $\Delta n = 0$, sólo son correctas las propuestas a y c.

	A + B \rightleftharpoons 2C		
n.iniciales	3	1	
reaccionan	x	x	
n.finales	3-x	1-x	2x
	2,8	0,8	0,4
n/V	0,28	0,08	0,04

$$2x=0,5(1-x) \quad x=0,2$$

$$K_c = \frac{0,04^2}{0,008 \cdot 0,28} = 0,071$$

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

$$K_p = 0,071 \cdot (0,082 \cdot 500)^0 = 0,071$$

16*. En el proceso en equilibrio $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons C(g)$, a 500K, en un recipiente de 10L, los moles iniciales de A y B fueron respectivamente 2 y 1 moles y en el equilibrio se encontró que el número de moles de C es el doble que de B. Por todo ello podrás asegurar que

- La concentración en el equilibrio de A es $0,16 \text{ mol.L}^{-1}$
- La concentración en el equilibrio de B es de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$
- K_c vale 625
- K_p vale $0,036$

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

Solución:

A la vista de los valores indicados en las tablas adjuntas y teniendo en cuenta que $\Delta n = -2$, sólo son correctas las propuestas a, b y c.

	A + 2B \rightleftharpoons C		
n.iniciales	2	1	
reaccionan	x	x	
n.finales	2-x	1-x	x
	1,6	0,2	0,4
n/V	0,16	0,02	0,04

$$x=2(1-x) \quad x=0,4$$

$$K_c = \frac{0,04}{0,02^2 \cdot 0,16} = 625$$

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

$$K_p = 625 \cdot (0,082 \cdot 500)^{-2} = 0,372$$

17*. En el equilibrio en estado gaseoso $A+B \rightleftharpoons 2AB$, teniendo en cuenta que los coeficientes estequiométricos coinciden con los cinéticos, si introduces un mol de A, otro de B, en un recipiente de 1 litro, calentando hasta la temperatura necesaria para que K_c sea 45,9, podrás afirmar que:

- La reacción directa es de primer orden
- La reacción indirecta es de segundo orden
- K_p deberá ser igual a K_c
- La concentración final de AB será de $1,54 \text{ moles/litro}$
- La concentración final de B, será de $0,23 \text{ moles/litro}$

Solución:

Según lo mencionado en el enunciado, $v_1 = k[A][B]$ y $v_2 = k[AB]^2$ por lo tanto ambas reacciones son de orden 2. Teniendo en cuenta que $\Delta n = 0$, $K_p = K_c$, y según lo dado en las tablas, sólo son correctas todas las propuestas menos la a

	A + B \rightleftharpoons 2AB		
n/V	1	1	
n.iniciales	1	1	
reaccionan	x	x	
n.finales	1-x	1-x	2x
n.finales	0,23	0,23	1,54

$$K_c = \frac{(2x)^2}{(1-x)^2} = 45,9$$

$$\frac{2x}{1-x} = \sqrt{45,9} = 6,77$$

$$x=0,77$$

18*. En una vasija de 10 litros se introducen 5 moles de tetraóxido de dinitrógeno (g) y se cierra herméticamente. Se calienta hasta 700K, aumentando la presión debido a la disociación térmica, en dióxido de nitrógeno, hasta alcanzar en el equilibrio 30 atm. Según eso podrás asegurar que:

- El grado de disociación del tetraóxido de dinitrógeno es del 45%
- La presión parcial del dióxido de nitrógeno en el equilibrio es 2,58 atm
- K_p vale 0,247
- Si se duplica la presión, el grado de disociación valdría 0,32%

Solución:

Primero se calcularía el grado de disociación en las condiciones iniciales, aplicando al estado de equilibrio la ecuación de los gases perfectos. Después se sustituiría para calcular la presión parcial del NO_2 , y se calcula K_p . Manteniendo K_p , se aplica la ley del equilibrio químico a las nuevas condiciones.

$\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$		
n.iniciales	n	
reaccionan	$n\alpha$	
n.finales	$n(1-\alpha)$	$2n\alpha$
frac.molar	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{2\alpha}{1+\alpha}$
pres.parcial.	$(\frac{1-\alpha}{1+\alpha})P$	$2(\frac{\alpha}{1+\alpha})P$
pres.parcial.	0,91.30	0,086. 30
	27,3atm	2,58 atm

$$PV=n(1+\alpha)RT$$

$$30.10=5(1+\alpha)0,082.700$$

$$\alpha=0,045$$

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{4P\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)}$$

$$K_p = \frac{4P\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{4.30\alpha^2}{1-\alpha^2} = 0,247$$

Cambio de condiciones $P_2=60\text{atm}$

$$0,247 = \frac{240\alpha_2^2}{1-\alpha_2^2} \quad \alpha_2=0,032$$

Son correctas las propuestas b,c y d

19*. Una mezcla gaseosa que está constituida inicialmente por 4 moles de yodo y 1 de hidrógeno, se calienta hasta 700K, alcanzando el equilibrio cuando se han formado 1,95 moles de yoduro de hidrógeno. Por todo ello podrás afirmar que:

- $K_c = K_p = 53,4$
- Si se partiera de 4 moles de hidrógeno y uno de yodo, la composición final sería la misma
- El en caso anterior se obtendría prácticamente la misma cantidad de yoduro de hidrógeno
- Prácticamente se invertirían las composiciones finales de yodo e hidrógeno al invertirse las iniciales

Solución:

Se calcula K_c , con los valores dados, y se aplica a las nuevas condiciones, para calcularla composición final. Teniendo en cuenta que $\Delta n=0$, $K_p = K_c$, y según lo dado en las tablas, sólo son correctas todas las propuestas.

ANTES	I_2	H_2	\rightleftharpoons	2HI	
n.iniciales	4	1			
reaccionan	x	x			
n.finales	4-x	1-x		2x	1,95
n/V	$\frac{3,024}{V}$	$\frac{0,026}{V}$		$\frac{1,95}{V}$	

$$K_c = \frac{1,95^2}{3,024 \cdot 0,026} = 53,4$$

DESPUÉS	I_2	H_2	\rightleftharpoons	2HI	
n.iniciales	1	4			
reaccionan	x	x			
n.finales	1-x	4-x		2x	0,976
5	0,024	3,024		1,952	
100%	0,48%	60,48%		39,04%	

$$53,4 = \frac{x^2}{(1-x)(4-x)}$$

$$x=0,976$$

20*. Una de las reacciones estudiadas desde hace mas tiempo es la llamada “reacción del gas de agua”: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, en la cual se obtiene una mezcla en equilibrio de hidrógeno, óxidos de carbono en un ambiente húmedo. Si al mezclar inicialmente 49,3 moles de CO_2 y 50,7 moles de H_2 a 1000K, se encuentra una composición en el equilibrio de 21,4 moles de CO_2 , 22,8 moles de H_2 , 27,9 moles de CO y 27,9 moles de H_2O , sin embargo si se partiera de 60 moles de CO_2 y 40 de H_2 , podrías asegurar que la mezcla obtenida:

- Tiene menos cantidad de monóxido de carbono
- Tiene más cantidad de vapor de agua
- Tiene la misma K_c
- Deja un % de hidrógeno del 17,7%

Solución:

Dado que K_c no varía como se propone en c, con la composición inicial en equilibrio se calculará K_c , y posteriormente se aplicará a las nuevas condiciones tal como se expone en las tablas. Por este motivo son correctas las propuestas a,c y d.

ANTES	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$			
n.iniciales	49,3	50,7		
n.finales	21,4	22,8	27,9	27,9
n/V	$\frac{21,4}{V}$	$\frac{22,8}{V}$	$\frac{27,9}{V}$	$\frac{27,9}{V}$

$$K_c = \frac{27,9^2}{21,4 \cdot 22,8} = 1,595$$

$$1,595 = \frac{x^2}{(60-x)(40-x)}$$

$$x = 22,35$$

DESPUÉS	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$			
n.iniciales	60	40		
reaccionan	x	x		
n.finales	60-x	40-x	x	x
n/V	$\frac{60-x}{V}$	$\frac{40-x}{V}$	$\frac{x}{V}$	$\frac{x}{V}$
composición final	37,68	17,68	22,35	22,35