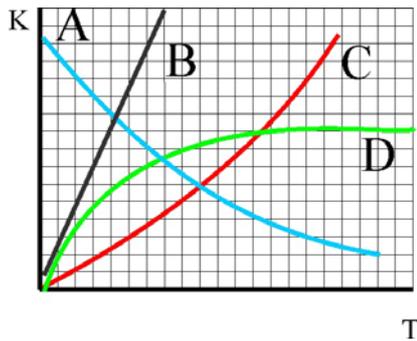


Equilibrio Químico IV. Miscelánea de repaso



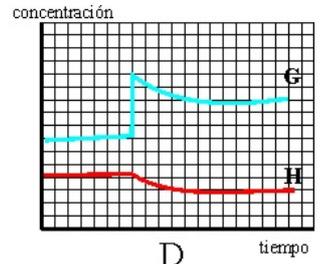
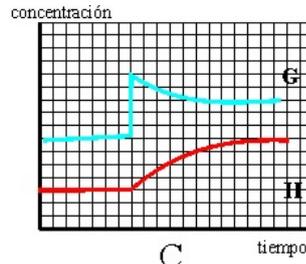
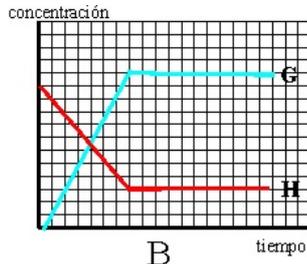
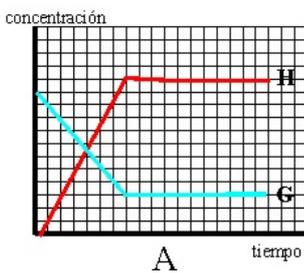
61. La gráfica dada, representa la variación de la constante de equilibrio de una reacción muy exotérmica, que se produce cuando aumenta la temperatura. De todas las dadas la única correcta deberá ser la:

- a) A b) B c) C d) D

Solución:

Si aumenta la temperatura la constante de equilibrio de una reacción exotérmica debe disminuir, ya que el equilibrio se desplazaría hacia la izquierda, aumentando la concentración del denominador, al aplicar la ley de acción de masas. Por ello la línea representativa es la A

62. El sistema representado por la ecuación $F + G = H$, estaba en equilibrio homogéneo. Al agregar un poco más de G, el equilibrio se altera en el instante t. De los gráficos c/t dados dirás que el que mejor nos indica lo ocurrido será el:

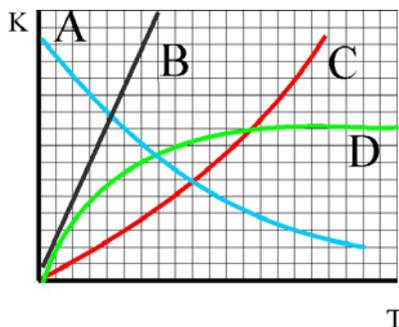


- a) A b) B

- c) C d) D

Solución

La gráfica que mejor representa el aumento repentino de concentración de G, el desplazamiento del equilibrio hacia la derecha, aumentando también la concentración de H, es la C.



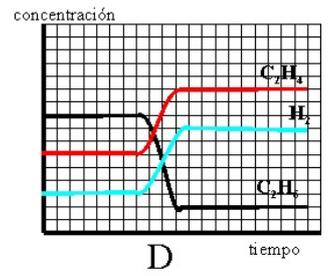
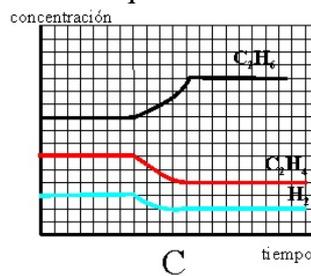
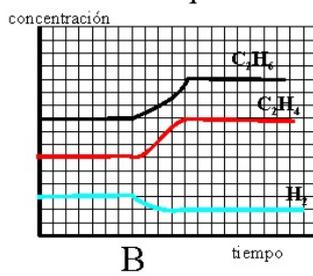
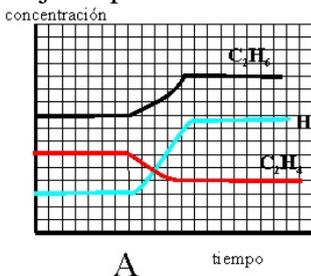
63. La gráfica dada, representa la variación de la constante de equilibrio de una reacción endotérmica, que se produce cuando aumenta la temperatura. De todas las dadas la única correcta deberá ser la:

- a) A b) B c) C d) D

Solución:

Si aumenta la temperatura la constante de equilibrio de una reacción exotérmica debe aumentar, ya que el equilibrio se desplazaría hacia la derecha, aumentando la concentración del numerador, al aplicar la ley de acción de masas. Por ello la línea representativa es la C.

64 La hidrogenación del eteno para producir etano, es una reacción exotérmica, si a partir de un determinado instante, se enfría el sistema de forma que su temperatura disminuye, la gráfica que mejor representa dicho fenómeno hasta que se restablece el equilibrio es la



- a) A b) B

- c) C d) D

Solución

Como la reacción es exotérmica, al enfriarla deberá desplazarse hacia la derecha, aumentando la concentración del producto, disminuyendo la de los reaccionantes hasta restaurarse el equilibrio. La única gráfica que lo contempla es la C.

65*. Aunque desde hace muchos siglos se conocía la acción de una serie de sustancias para ayudar a la realización de una reacción química, el concepto de catalizador sólo fue introducido por Berzelius en 1835, tomándolo del griego "soltar". Por eso el catalizador es una sustancia que :

- a) Suelta los enlaces de los reaccionantes
- b) Aumenta la velocidad de reacción
- c) Modifica la velocidad de reacción
- d) Altera la energía de activación
- e) Orienta los reaccionantes para facilitar su colisión

Solución

Todas las propuestas son posibles, porque entran dentro de las funciones de un catalizador.

66*. Aunque determinados insectos lo producen en su metabolismo, el ácido fórmico fue obtenido en el laboratorio por primera vez en 1754, por Margraff, y en su descomposición en agua y monóxido de carbono se emplea el ácido sulfúrico cuya masa se mantiene constante, por lo que dirás que éste :

- a) No interviene en la reacción
- b) Es un catalizador
- c) Absorbe energía
- d) Aumenta la energía de activación
- e) Es un deshidratante

Solución

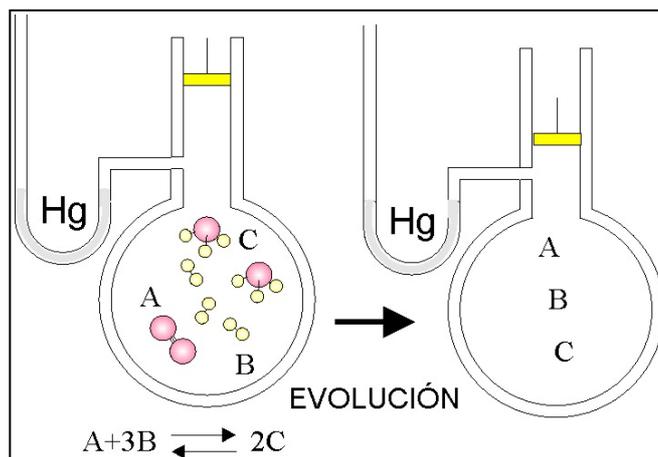
Dentro del mecanismo de la reacción, el ácido sulfúrico actúa como catalizador y también como deshidratante, y aunque su masa se mantiene constante interviene en determinada fase de la reacción, por lo tanto son correctas las propuestas b y e.

67. El dibujo representa el sistema gaseoso en equilibrio dado, si se actúa sobre él tal como se representa, dirás que cuando se restablece dicho equilibrio, la concentración de:

- a) A aumenta
- b) B disminuye
- c) C aumenta
- d) C disminuye

Solución

Dado que los productos en el equilibrio (2 moles), tienen volumen que los reaccionantes al comprimir el sistema, evolucionará hacia la derecha, aumentando la concentración de C como se propone en c.

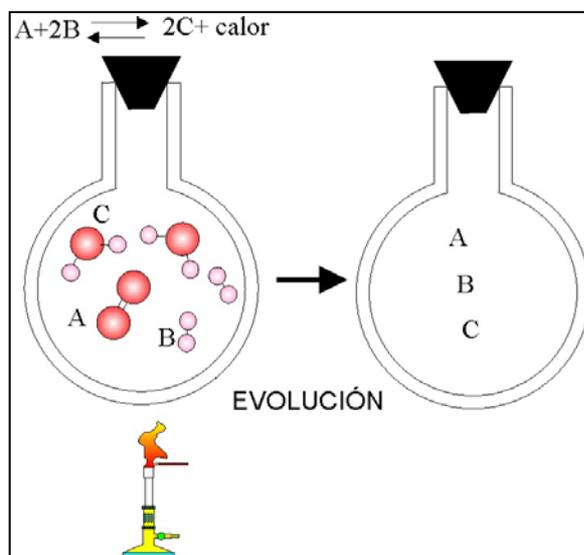


68. El dibujo representa el sistema gaseoso en equilibrio dado, si se actúa sobre él tal como se representa, dirás que cuando se restablece dicho equilibrio, la concentración de:

- a) A aumenta
- b) B disminuye
- c) C aumenta
- d) C disminuye

Solución

Dado que la reacción es exotérmica y el volumen se mantiene constante al calentar el sistema en equilibrio, evolucionará hacia la izquierda, aumentando la concentración de A como se propone en a y también la de B.



69. La molécula de bromo tiene una energía de enlace relativamente pequeña, por eso se puede disociar en sus átomos por encima de los 1000°C. Si su grado de disociación en estas circunstancias es del 0,3%, y dispones de 16g de bromo en un recipiente de medio litro de capacidad, dirás que al cabo de cierto tiempo:

- La presión sobre las paredes del recipiente es de 20,93 atm.
- K_c valdría 7,22
- K_p sería 0,00075
- La cantidad de bromo atómico formada sería de 0,0024 moles

DATOS. $R=0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{Br}=80$

Solución

Se calculan los moles iniciales de Br_2 : $16\text{g} / 160\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,1 \text{ mol}$. Si alfa vale 0,003 y $V=0,5\text{L}$,

$\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{Br}$		
n.iniciales	n	
reaccionan	α	
n.finales	$n(1-\alpha)$	$2n\alpha$
concentración mol/L	$\frac{n(1-\alpha)}{V}$	$\frac{2n\alpha}{V}$

$$K_c = \frac{\left(\frac{2n\alpha}{V}\right)^2}{\frac{n(1-\alpha)}{V}} = \frac{4n\alpha^2}{V(1-\alpha)} = 7,22 \cdot 10^{-6}$$

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

$$K_p = 7,22 \cdot 10^{-6} \cdot (0,082 \cdot 1273) = 7,5 \cdot 10^{-4}$$

Por lo desarrollado, las propuestas correctas serán la a, y la c.

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

$$P \cdot 0,5 = 0,1(1+\alpha)0,082 \cdot 1273$$

$$P = 20,9 \text{ atm}$$

$$\frac{2n\alpha}{V} = \frac{2 \cdot 0,1 \cdot 0,003}{0,5} = 0,0012 \text{ moles}$$

70. El cloruro de yodo, es un líquido rojizo que se disuelve en el agua, produciendo yodo y ácido yódico, pero que al ser calentado se disocia formando yodo y cloro moleculares. Si te dicen que la constante de este equilibrio K_c vale 0,11, a 800°C, asegurarás que cuando se le somete a esta temperatura, su porcentaje de disociación es aproximadamente del:

- 10%
- 20%
- 30%
- 40%

Solución

$2\text{ICl} \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{Cl}_2$			
n.iniciales	n		
reaccionan	$n\alpha$		
n.finales	$n(1-\alpha)$	$n\alpha/2$	$n\alpha/2$
concentración mol/L	$\frac{n(1-\alpha)}{V}$	$\frac{n\alpha}{2V}$	$\frac{n\alpha}{2V}$

$$K_c = \frac{\frac{n\alpha}{2V} \cdot \frac{n\alpha}{2V}}{\left(\frac{n(1-\alpha)}{V}\right)^2} = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2}$$

$$\frac{\alpha}{(1-\alpha)} = \sqrt{4K_c} \quad \alpha = 0,399$$

Sustituyendo los valores en la expresión, obtenemos una respuesta que hace correcta a la propuesta d.

71. Las llamas azules que se forman cuando arde el monóxido de carbono, se originan cuando una corriente de dióxido pasa a través de carbono incandescente. Esto es lo que ocurre en la parte alta de un alto horno, y dado que es un importante agente reductor, reduce los óxidos metálicos hasta el metal. Realmente es una reacción de equilibrio cuya constante K_p a 900°C , vale 1,25. Según eso podrás asegurar que si la presión a que está el proceso es de 2,3 atm, el % de CO_2 que permanece en el equilibrio es aproximadamente del:

- a) 20% b) 30% c) 40% d) 50%

Solución

$\text{CO}_2 + \text{C(s)} \rightleftharpoons 2\text{CO}$				
n.iniciales	n			
reaccionan	$n\alpha$			
n.finales	$n(1-\alpha)$		$2n\alpha$	$\Sigma = n(1+\alpha)$
frac.molar	$1-\alpha/1+\alpha$		$2\alpha/1+\alpha$	
pres.parcial.	$(1-\alpha/1+\alpha)P$		$2(\alpha/1+\alpha)P$	

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{4P\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)}$$

$$K_p = \frac{4P\alpha^2}{1-\alpha^2} = 1,25$$

$$\alpha = 0,35$$

$$\% \text{CO}_2 = 100 \left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \right) = 48,6$$

72. Razone si son correctas o incorrectas las siguientes afirmaciones:

- a) En una reacción química puede ser $\Delta G = 0$
 b) $\Delta G = 0$ es independiente de la temperatura
 c) La reacción es espontánea si $\Delta G > 0$
 d) La reacción es muy rápida si $\Delta G < 0$

Solución

Si está en equilibrio $\Delta G = 0$. Teniendo en cuenta que $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$, dependerá de T. La reacción solo será espontánea si $\Delta G < 0$. La velocidad de reacción no depende solo de la variación de energía libre. La propuesta correcta es la a

73*. Todo el mundo emplea el gas natural y su componente principal, el metano, en reacciones de combustión, sin embargo lo que no sepas, es que si se calienta excesivamente se descompone en carbono e hidrógeno, en un equilibrio heterogéneo. Si a 1000°C y 1 atmósfera, existe un 60% de metano en dicho equilibrio, dirás que

- a) El grado de disociación es del 25%
 b) K_p valdría 0,27
 c) La fracción molar del hidrógeno en el equilibrio es de 0,6
 d) Si la presión disminuye diez veces, el grado de disociación se duplica

Solución

Se plantea el equilibrio heterogéneo considerando solamente los compuestos en estado gaseoso, y teniendo en cuenta que el porcentaje de metano que queda, equivalen a la fracción molar de dicho compuesto se desarrolla el planteo tal como se expone en el cuadro. El grado de disociación se puede calcular a partir de cualquier fracción molar = 0,25

$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C(s)} + 2\text{H}_2$				
n.iniciales	n			
reaccionan	$n\alpha$			
n.finales	$n(1-\alpha)$		$2n\alpha$	$\Sigma = n(1+\alpha)$
frac.molar	$1-\alpha/1+\alpha = 0,6$		$2\alpha/1+\alpha = 0,4$	
pres.parcial.	$(1-\alpha/1+\alpha)P = 0,6$		$2(\alpha/1+\alpha)P = 0,4.1$	

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{CH}_4}} = \frac{4P\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)}$$

$$K_p = \frac{4P\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{0,4^2}{0,6} = 0,27$$

Cambio de condiciones

$$0,27 = \frac{4 \cdot 0,1\alpha^2}{1-\alpha^2} \quad \alpha_2 = 0,63$$

Por lo tanto según los resultados obtenidos son correctas las propuestas a, y b.

74*. Aunque posiblemente no lo creas, el trióxido de azufre, a diferencia del dióxido que es un gas, es un sólido por debajo de 16°C, sin embargo al calentar ligeramente, pasa rápidamente a líquido y por encima de los 50° ya es gas. Se obtiene catalizando la oxigenación del dióxido con platino, pero dicha reacción es de equilibrio. Si a 1100K, Kp vale 0,13, y la fracción molar del SO₃ en el equilibrio es 0,5, cuando partes de 2 moles de dióxido de azufre y 1 mol de oxígeno, dirás que:

- a) Kc vale 17,1 b) Los moles de oxígeno en el equilibrio son 0,4
 c) La presión a que está sometido el recipiente es de 104 atm.
 d) La presión parcial que ejerce el dióxido de azufre en el equilibrio es de 34,3 atm

DATOS. R=0,082 atm. LK⁻¹ mol⁻¹

Solución

Como $K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} = 0,13 (0,082 \cdot 1100) = 11,73$. En el cuadro se comprueban los resultados. Por lo tanto son correctas las propuestas b, c y d.

$K_p = \frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}^2 p_{O_2}} = \frac{(0,5P)^2}{(0,33P)^2 (0,17P)}$ $K_p = 0,13 = \frac{0,25}{0,0185P} \quad P = 103,95 \text{ atm}$	$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$			
	n. iniciales	2	1	
	reaccionan	2x	1x	
	n. finales	2(1-x) 0,8	1-x 0,4	2x 1,2
	X	$\frac{2(1-x)}{3-x}$ 0,33	$\frac{1-x}{3-x}$ 0,17	$\frac{2x}{3-x} = 0,5$ x=0,6
	pparc	0,33P	0,17P	0,5P

75. Se indica que la reacción en fase gaseosa $A + 2B \rightleftharpoons C$, sólo depende de la concentración de A, de tal manera que si se duplica dicha concentración, la velocidad de reacción también se duplica. En función de esto asegurarás que:

- a) La concentración de B es la que varía más rápidamente
 b) La reacción es de tercer orden
 c) Las unidades de la constante cinética son s⁻¹
 d) Si el volumen disminuye la velocidad aumenta

Solución

a y b) Si sólo depende de la concentración de A, y con los datos que dan es de primer orden y $v = k[A]$, sólo A varía su concentración. La ecuación cinética es la dada, y será de primer orden (orden 0 respecto a B).

c) La unidad de velocidad dado que $v = -d[A]/dt$, será moles.L⁻¹.s⁻¹, y las de k, despejando en la ecuación cinética $k = v/[A] = (\text{moles.L}^{-1}.\text{s}^{-1}) / \text{mol.L}^{-1} = \text{s}^{-1}$

d) Si el volumen disminuye, aumenta la concentración de A, y por lo tanto aumenta la velocidad

76*. El término radical fue creado por Woehler en 1832, para designar aquellos fragmentos de moléculas que se combinaban rápidamente en una reacción química. Cuando la iniciación de una reacción se efectúa por rotura de enlaces covalentes, quedando cada átomo con el electrón que antes compartía, tenemos un mecanismo de radicales. Van a surgir fundamentalmente en las :

- a) Reacciones fotoquímicas b) Fotólisis c) Descomposiciones de los halógenos
 d) Reacciones iniciadas con peróxidos e) Sustituciones de hidrógenos de los hidrocarburos

Solución

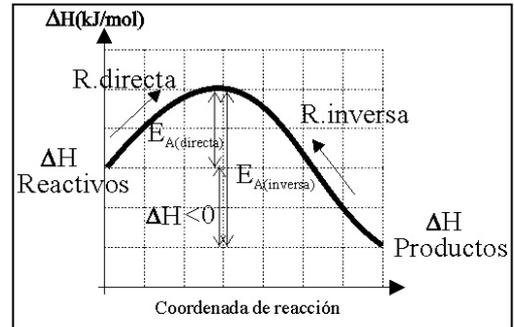
Todas las propuestas son correctas, ya que todas las reacciones mencionadas se producen por un mecanismo de radicales

77*. Si repasas la cinética química y el equilibrio químico asegurarás que:

- La presencia de un catalizador afecta a la energía de activación de una reacción química pero no a la constante de equilibrio
- En una reacción con $\Delta H < 0$, la energía de activación del proceso directo (E_A) es siempre menor que la del proceso inverso
- Una vez alcanzado el equilibrio en la reacción del apartado anterior, un aumento de temperatura desplaza el equilibrio hacia los reactivos
- Alcanzado el equilibrio las constantes cinéticas de los procesos directos e inversos son siempre iguales

Solución

- El catalizador actúa sobre la energía de activación de la reacción, rebajándola si es positivo o aumentándola si negativo, pero afecta por igual a ambos sentidos de la reacción, por lo que no afecta a la constante de equilibrio.
- Si $\Delta H < 0$, $\Delta H_{\text{reacción}} = \Delta H_{\text{productos}} - \Delta H_{\text{reactivos}} < 0$. Como se aprecia en el dibujo E_A directa es menor que la del proceso inverso.
- Como la reacción es exotérmica, aplicando el principio de Chatelier el equilibrio se desplazará hacia la izquierda.
- Las constantes cinéticas no son iguales dado que dependen de la frecuencia de las colisiones, de la energía de activación y de la temperatura; sólo son iguales las velocidades de la reacción directa e inversa.



Son correctas las a, b y c.

78*. Teniendo en cuenta que a 60°C los calores de formación del $\text{NO}_2(\text{g})$ y del $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ son respectivamente 51,29 y 97,98 kJ/mol, dirás que :

- El calor de reacción de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ a 60°C es 4,6 kJ/mol
- K_p sabiendo que está disociado un 60% a 60°C y 1 atm es 2,25
- K_c vale 2,25
- En el equilibrio sólo permanece el 25% de tetraóxido de dinitrógeno

Solución

Se calcula por termoquímica el calor de reacción. $\Delta H_R = 2\Delta H_f(\text{NO}_2) - \Delta H_f(\text{N}_2\text{O}_4) = 4,60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Como se conoce α y P, empleando el procedimiento de otros test similares (4.73); $K_p = \frac{4P\alpha^2}{1-\alpha^2} = 2,25$ y

$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} = 2,25 (0,082 \cdot 333) = 61,44$. Calculando las fracciones molares del NO_2 y del N_2O_4 , para las expresiones

respectivas: $X_{\text{NO}_2} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} = 0,25$ y $X_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} = 0,75$. Son correctas las propuestas a, b y d.

79. Considérese la siguiente tabla cuyos datos están obtenidos a 1 atm y 298K:

	ΔH_f^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/Kmol)
$\text{O}_2(\text{g})$	0	204,82
$\text{NO}(\text{g})$	90,29	210,25
$\text{NO}_2(\text{g})$	33,82	240,35

Para la reacción: $\text{NO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g})$, dirás que :

- La variación ΔG^0 (kJ/mol) es $-35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Si ΔH y ΔS son constantes con la Tª. la de equilibrio es 779K
- Si la temperatura tomara un valor mayor que el obtenido en b la reacción se pararía
- K_p para la reacción, valdría 26,93.

Solución:

Como $\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T\Delta S_R^0$, se calcularán a partir de los datos de la tabla, teniendo en cuenta las unidades.

$\Delta G_R^0 = -34,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. En el equilibrio $\Delta G_R^0 = 0 = \Delta H_R^0 - T\Delta S_R^0$; $T = 779 \text{ K}$, $K = e^{\frac{\Delta G^0}{RT}} = 215$. Para $T < 779$, cambiaría de sentido. Por lo tanto son correctas la a, b y d.

80. Considérese la siguiente tabla cuyos datos están obtenidos a 1 atm y 298K:

	ΔG_f^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/Kmol)
O ₂ (g)	0	204,82
Mn ₂ O ₃ (s)	-887,41	93,38
Mn ₃ O ₄ (s)	-1279,08	148,39

Para la reacción: $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$, dirás que :

- La reacción es exotérmica
- K_p vale
- La P del oxígeno en el equilibrio es
- La T^a a la cual K_p tiene un valor de 0,45 es

Solución

Dado que $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$, se calcula para el proceso, teniendo en cuenta las unidades, y ajustando previamente la ecuación. $3\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) \leftrightarrow 2\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$

$\Delta H = ((2 \cdot -1279,08 + 0) - (3 \cdot -887,41)) - 0,298((2 \cdot 148,39 + 0,5 \cdot 204,82) - 3 \cdot 93,38) = 139,54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, por lo tanto es endotérmica. Como $K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$ y $\Delta G^0 = -2 \cdot 1279,08 - (3 \cdot -887,41) = 104,07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$K_p = e^{-\frac{104,07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{(0,00831 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1})(298 \text{ K})}} = 5,72 \cdot 10^{-19}$. Como es un equilibrio heterogéneo, K_p depende sólo de la presión del oxígeno, por lo tanto $K_p = (p_{\text{O}_2})^{1/2}$; $p_{\text{O}_2} = K_p^2 = 3,27 \cdot 10^{-37} \text{ atm}$.

Como $K_2 = K_1 e^{\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$, dado que conocemos todos los datos, despejamos la T₂ a la cual K vale 0,45; T₂ = 1108,83K