



---

# **PROBLEMAS Y CUESTIONES DE LAS OLIMPIADAS DE QUÍMICA**

---

**(VOLUMEN 2: CUESTIONES DE  
TERMOQUÍMICA, CINÉTICA Y  
EQUILIBRIO)**

**SERGIO MENARGUES  
FERNANDO LATRE  
NOVIEMBRE 2011**



## **INTRODUCCIÓN**

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

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

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

*En el material original se presentan los exámenes correspondientes a las últimas Olimpiadas Nacionales de Química (1996-2011) así como otros exámenes correspondientes a fases locales de diferentes Comunidades Autónomas. En este último caso, se han incluido sólo las cuestiones y problemas que respondieron al mismo formato que las pruebas de la Fase Nacional. Se pretende ampliar el material con las contribuciones que realicen los profesores interesados en impulsar este proyecto, en cuyo caso se hará mención explícita de la persona que haya realizado la aportación.*

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

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

*Juan A. Domínguez (Canarias), Juan Rubio (Murcia), Luis F. R. Vázquez y Cristina Pastoriza (Galicia), José A. Cruz, Nieves González, Gonzalo Isabel (Castilla y León), Ana Tejero (Castilla-La Mancha), Pedro Márquez (Extremadura), Pilar González (Cádiz), Ángel F. Sáenz de la Torre (La Rioja), José Luis Rodríguez (Asturias), Matilde Fernández (Baleares), Fernando Nogales (Málaga).*

*Finalmente, los autores agradecen a Humberto Bueno su ayuda en la realización de algunas de las figuras incluidas en este trabajo.*

*Los autores*

**5. TERMOQUÍMICA Y TERMODINÁMICA**

5.1. ¿Cuáles de las siguientes condiciones darán lugar a una reacción espontánea a cualquier temperatura?

- a)  $\Delta H < 0, \Delta S < 0$
- b)  $\Delta H > 0, \Delta S = 0$
- c)  $\Delta H > 0, \Delta S > 0$
- d)  $\Delta H > 0, \Delta S < 0$
- e)  $\Delta H < 0, \Delta S > 0$

(O.Q.N. Navacerrada 1996) (O.Q.L. Murcia 1996) (O.Q.L. Castilla y León 2001-2002-2003-2008-2009)  
(O.Q.L. Canarias 2003) (O.Q.L. Almería 2005) (O.Q.L. Cádiz 2008)

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

a) Falso. Si  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$ , entonces el valor de  $\Delta G$  depende de cuál de los términos  $|T\Delta S|$  o  $|\Delta H|$  sea mayor, es decir depende de cuál sea el valor de T.

- A temperaturas bajas:  $|\Delta H| > |T\Delta S|$  y entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción es espontánea.
- A temperaturas altas:  $|\Delta H| < |T\Delta S|$  y entonces  $\Delta G > 0$  y la reacción es no espontánea.

b) Falso. Si  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S = 0$ , entonces  $\Delta G > 0$  y la reacción es no espontánea a cualquier temperatura.

c) Falso. Si  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S > 0$ , entonces el valor de  $\Delta G$  depende de cuál de los términos  $|\Delta H|$  o  $|T\Delta S|$  sea mayor, es decir depende de cuál sea el valor de T.

- A temperaturas bajas:  $|\Delta H| > |T\Delta S|$  y entonces  $\Delta G > 0$  y la reacción es no espontánea.
- A temperaturas altas:  $|\Delta H| < |T\Delta S|$  y entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción es espontánea.

d) Falso. Si  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S < 0$ , se cumple que  $|\Delta H| > |T\Delta S|$  y entonces el valor de  $\Delta G > 0$  y la reacción es no espontánea a cualquier temperatura.

e) **Verdadero.** Si  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$ , se cumple que  $|\Delta H| < |T\Delta S|$  y entonces el valor de  $\Delta G < 0$  y la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

La respuesta correcta es la e.

(En la cuestión propuesta en Murcia 1996 y Castilla y León 2008, se cambia en el enunciado endotérmico por  $\Delta H > 0$ , exotérmico por  $\Delta H < 0$ , disminución del desorden por  $\Delta S < 0$  y aumento del desorden por  $\Delta S > 0$ ).

5.2. ¿Cuál de las siguientes proposiciones es cierta?

- a) Las reacciones espontáneas siempre tienen  $\Delta H^\circ > 0$ .
- b) Las reacciones con valores positivos de  $\Delta S^\circ$  siempre son espontáneas a alta temperatura.
- c) Las reacciones espontáneas siempre tienen  $\Delta G^\circ > 0$ .
- d) Las reacciones espontáneas siempre tienen  $\Delta H^\circ < 0$ .
- e) Todas estas proposiciones son falsas.

(O.Q.N. Navacerrada 1996)

Una reacción es espontánea si  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ < 0$ .

a) Falso. Si  $\Delta H^\circ < 0$  y  $\Delta S^\circ > 0$  se cumple que  $|\Delta H^\circ| > |T\Delta S^\circ|$  y entonces  $\Delta G^\circ < 0$  y la reacción es espontánea.

b) Falso. Si  $\Delta S^\circ > 0$ , si la temperatura es suficientemente alta es posible que se cumpla que  $|\Delta H^\circ| < |T\Delta S^\circ|$  y entonces  $\Delta G^\circ < 0$  y la reacción sea espontánea.

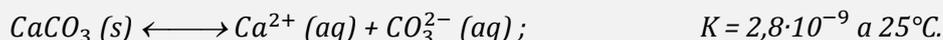
c) Falso. Una reacción es no espontánea si  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ > 0$ .

d) Falso. Si  $\Delta H^\circ > 0$  y  $\Delta S^\circ > 0$ , a altas temperaturas se cumple que  $|\Delta H^\circ| < |T\Delta S^\circ|$  y entonces  $\Delta G^\circ < 0$  y la reacción es espontánea.

e) **Verdadero.**

La respuesta correcta es la **e**.

5.3. Para la siguiente reacción:



Calcule  $\Delta G^\circ$  a esta temperatura.

a)  $-48,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

b)  $48,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

c)  $69,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

d)  $-21,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

e)  $21,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Navacerrada 1996) (O.Q.L. Madrid 2011)

La expresión que relaciona  $\Delta G^\circ$  y la constante de equilibrio  $K_p$  es:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

Sustituyendo:

$$\Delta G^\circ = -(8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (25 + 273) \text{ K} \ln (2,8 \cdot 10^{-9}) = \mathbf{48,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

La respuesta correcta es la **b**.

5.4. Si la entalpía de vaporización del agua a  $100^\circ\text{C}$  es  $40,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ , calcule  $\Delta S$  para la vaporización de  $1,00 \text{ mol}$  de  $\text{H}_2\text{O} (l)$  a esta temperatura.

a)  $109 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

b)  $-109 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

c)  $136 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

d)  $-40600 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

e)  $40600 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

(O.Q.N. Navacerrada 1996) (O.Q.N. Ciudad Real 1997) (O.Q.L. Castilla-La Mancha 2004)

La ecuación termoquímica correspondiente a la vaporización del  $\text{H}_2\text{O}$  es:



La expresión que relaciona  $\Delta S$  con  $\Delta H$  a cierta temperatura es:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Sustituyendo:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{40,7 \text{ kJ}}{(100+273) \text{ K}} \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = \mathbf{109 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}}$$

Se trata de un proceso en el que aumenta el desorden en el sistema.

La respuesta correcta es la **a**.

(En la cuestión propuesta en Ciudad Real 1997 se pregunta el cálculo de  $\Delta S$  para la condensación con lo que el resultado tiene signo contrario al obtenido en la cuestión resuelta).

5.5. La entropía del universo:

- a) Es siempre cero.
- b) Siempre aumenta.
- c) Permanece constante.
- d) Siempre disminuye.
- e) No tiene ninguna relación con el universo.

(O.Q.N. Navacerrada 1996) (O.Q.L. Castilla y León 2001) (O.Q.L. Madrid 2010)

De acuerdo con el 2º principio de la termodinámica, la entropía de un sistema aislado aumenta cuando se realiza un proceso espontáneo:

$$\Delta_{\text{total}}S = \Delta_{\text{sistema}}S + \Delta_{\text{entorno}}S$$

La progresión natural del universo es del orden al desorden.

La respuesta correcta es la **b**.

5.6. Para una reacción,  $\Delta H^\circ = -92 \text{ kJ}$  y  $\Delta S^\circ = -65 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ . Calcule el valor de  $\Delta G^\circ$  para esta reacción a  $25^\circ\text{C}$ .

- a) +19300 kJ
- b) -85 kJ
- c) -111 kJ
- d) -157 kJ
- e) -73 kJ

(O.Q.N. Navacerrada 1996) (O.Q.L. Madrid 2011)

La expresión que permite calcular  $\Delta G^\circ$  a partir de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  es:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Sustituyendo:

$$\Delta G^\circ = -92 \text{ kJ} - (25+273) \text{ K} \frac{-65 \text{ J}}{\text{K}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -72,6 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **e**.

5.7. Para una reacción entre gases ideales del tipo:



Si se parte solo de A, a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm, en ausencia de B y C:

- a) La reacción se produce hasta que  $\Delta G^\circ = 0$ , en cuyo caso  $K_p = 1$ .
- b) La reacción no se produce espontáneamente.
- c) La reacción directa es siempre espontánea en todas las condiciones.
- d) Por ser gases ideales, el equilibrio no depende de la temperatura.
- e) La constante de equilibrio no depende de la temperatura.

(O.Q.N. Ciudad Real 1997) (O.Q.L. Castilla y León 2002)

a) Falso. Teniendo en cuenta que  $\Delta G^\circ = +20 \text{ kcal} > 0$ , de acuerdo con el criterio de espontaneidad, la reacción no tiene lugar de forma espontánea. No obstante, de acuerdo con la relación existente entre  $\Delta G^\circ$  y  $K_p$ :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

sí que es cierto que cuando  $\Delta G^\circ = 0$  el valor de  $K_p = 1$ .

b) **Verdadero**. Teniendo en cuenta que  $\Delta G^\circ = +20 \text{ kcal} > 0$ , de acuerdo con el criterio de espontaneidad, la reacción no tiene lugar de forma espontánea.

c) Falso. La propuesta es absurda.

d-e) Falso. De acuerdo con la ley del equilibrio químico, la constante de equilibrio de una reacción solo cambia con la temperatura. El hecho de que sean gases ideales quiere decir que se les puede aplicar la ecuación de estado de los gases ideales.

La respuesta correcta es la **b**.

5.8. Para la siguiente reacción:



¿Cuál de las siguientes afirmaciones es cierta?

a)  $\Delta G = \Delta H + T\Delta S$

b)  $\Delta S = 0$

c)  $\Delta S > 0$

d)  $\Delta S^\circ = 0$  para  $Cl_2 (g)$

e)  $\Delta S < 0$

(O.Q.N. Ciudad Real 1997) (O.Q.L. Castilla y León 2001)

a) Falso. La expresión es incorrecta, el valor de  $\Delta G$  se calcula mediante la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

b-e) Falso. El valor de  $\Delta S$  para el proceso no puede ser cero ni puede disminuir. Debe de aumentar ya que se pasa de 1 mol de gas a 2 moles de gas. El desorden aumenta.

c) **Verdadero**. El valor de  $\Delta S$  para el proceso aumenta ya que se pasa de 1 mol de gas a 2 moles de gas. El desorden aumenta.

d) Falso. No tiene sentido hablar de  $\Delta S^\circ$  para el  $Cl_2 (g)$ , en todo caso debería hablarse de  $S^\circ$ , no obstante, ese valor no puede ser cero. El valor cero de entropía se asigna al cristal perfecto en el cero absoluto de temperatura.

La respuesta correcta es la **c**.

5.9. La variación de entalpía estándar para la combustión del monóxido de carbono es  $-68 \text{ kcal/mol}$ , y la variación de entalpía estándar para su formación es  $-29 \text{ kcal/mol}$ . ¿Cuánto vale la variación de la entalpía estándar de formación del dióxido de carbono?

a)  $+39 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$

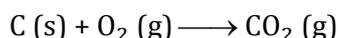
b)  $-97 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$

c)  $-39 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$

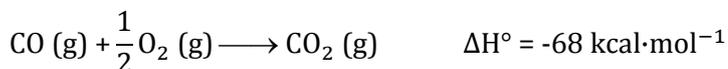
d)  $+97 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$

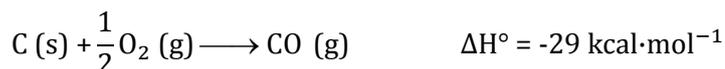
(O.Q.L. Murcia 1997) (O.Q.L. Castilla y León 2003)

La ecuación química correspondiente a la formación de  $CO_2$  es:



Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a los datos del problema son:





Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **b**.

(La cuestión propuesta en la O.Q.L. Castilla y León 2003 es la misma solo que las entalpías están medidas en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

5.10. El gas X es soluble en agua. Si una disolución acuosa de X se calienta, se observa el desprendimiento de burbujas del gas X. De este hecho, se deduce que:

- El proceso de disolución de X en agua es exotérmico.
- El proceso de disolución de X en agua es endotérmico.
- $\Delta G^\circ$  es positivo para el proceso de disolución de X en agua.
- $\Delta G^\circ$  es negativo para el proceso de disolución de X en agua.

(O.Q.L. Murcia 1997) (O.Q.L. Asturias 2011)

La ecuación termoquímica correspondiente al proceso es:



Por tanto, el proceso opuesto tendrá una variación de entalpía con signo contrario:



La respuesta correcta es la **a**.

5.11. La temperatura de ebullición normal del disulfuro de carbono es 319 K. Sabiendo que el calor de vaporización de este compuesto es  $26,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , calcule la presión de vapor a 298 K.

- 0,270 kPa
- 49,7 kPa
- 372 kPa
- 19,7 kPa
- 101 kPa

(Datos.  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $1 \text{ atm} = 1,01325\cdot 10^5 \text{ Pa}$ )

(O.Q.N. Burgos 1998) (O.Q.N. Almería 1999) (O.Q.N. Tarazona 2003)

La ecuación de *Clausius-Clapeyron* relaciona la presión de vapor de un líquido con la temperatura:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Teniendo en cuenta que un líquido hierve ( $T_1 = T_{\text{eb}}$ ) cuando su presión de vapor se iguala a la presión atmosférica ( $p_1 = 1 \text{ atm}$ ), la expresión anterior queda como:

$$\ln p_2 = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] + \ln p_1$$

Sustituyendo:

$$\ln p_2 = \frac{26,8}{8,314\cdot 10^{-3}} \left[ \frac{1}{319} - \frac{1}{298} \right] \longrightarrow p_2 = 0,49 \text{ atm}$$

Cambiando unidades:

$$0,49 \text{ atm} \frac{1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} \frac{1 \text{ kPa}}{10^3 \text{ Pa}} = \mathbf{49,7 \text{ kPa}}$$

La respuesta correcta es la **b**.

5.12. La pendiente de una representación de  $\ln(\text{presión de vapor})$  frente a  $T^{-1}$  para dióxido de carbono líquido es  $-0,77 \cdot 10^3 \text{ K}$ . El calor de vaporización es:

a)  $14,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

b)  $1,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

c)  $30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

d)  $6,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

e)  $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Burgos 1998)

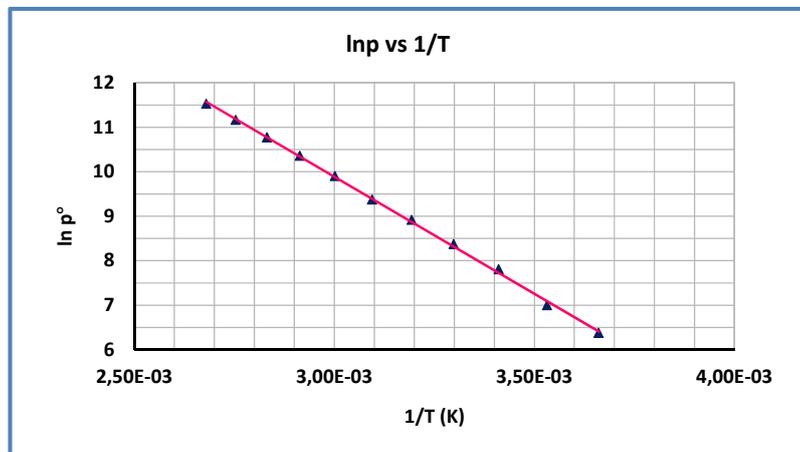
La ecuación de *Clausius-Clapeyron* relaciona la presión de vapor de un líquido con la temperatura:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Esta ecuación tiene la forma de la ecuación de una recta:

$$\ln p_2 = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] + \ln p_1$$

La experimentación permite obtener la siguiente gráfica:



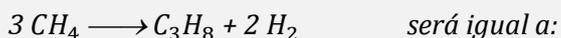
Como se observa en la gráfica, la pendiente de la recta,  $m = -\Delta_{\text{vap}}H / R$  es negativa.

Sustituyendo se obtiene el valor de  $\Delta_{\text{vap}}H$ :

$$\Delta_{\text{vap}}H = 8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (0,77 \cdot 10^3 \text{ K}) = \mathbf{6,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

La respuesta correcta es la **d**.

5.13. Sabiendo que las energías medias de los enlaces C-H, C-C y H-H, son 99; 83 y 104 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente, el valor de  $\Delta H^\circ$  de la reacción:



- a) 22 kcal
- b) -22 kcal
- c) 77 kcal
- d) -77 kcal
- e) 44 kcal

(O.Q.N. Burgos 1998) (O.Q.L. Asturias 2002) (O.Q.L. Castilla y León 2002) (O.Q.L. Asturias 2008)  
(O.Q.L. Madrid 2011)

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \Sigma(v_i \cdot E_i)_{\text{enlaces formados}} - \Sigma(v_i \cdot E_i)_{\text{enlaces rotos}}$$

En la reacción propuesta se forman 8 moles de enlaces C-H, 2 moles de enlaces C-C y 2 moles de enlaces H-H; mientras que se rompen 12 moles de enlaces C-H.

Considerando que la energía de enlace es energía desprendida en la formación de un mol de enlaces (negativa), la variación de entalpía asociada a la reacción es:

$$\Delta H^\circ = [8 E_{\text{C-H}} + 2 E_{\text{C-C}} + 2 E_{\text{H-H}}] - [12 E_{\text{C-H}}]$$

$$\Delta H^\circ = [8(-99 \text{ kcal}) + 2(-83 \text{ kcal}) + 2(-104 \text{ kcal})] - [12(-99 \text{ kcal})] = \mathbf{22 \text{ kcal}}$$

La respuesta correcta es la **a**.

5.14. Las reacciones exotérmicas:

- a) Se producen siempre a velocidades de reacción altas.
- b) Han de tener constantes de equilibrio menores de 1.
- c) Tienen una variación de entalpía negativa.
- d) Se producen entre reactivos inestables.

(O.Q.L. Murcia 1998)

- a) Falso. La velocidad de una reacción no tiene que ver con el valor de su entalpía.
- b) Falso. El valor de la constante de equilibrio de una reacción no tiene que ver con el valor de su entalpía.
- c) **Verdadero**. Una reacción exotérmica se caracteriza por:

$$\Sigma(\Delta H^\circ)_{\text{productos}} < \Sigma(\Delta H^\circ)_{\text{reactivos}}$$

y, por tanto,  $\Delta H^\circ_r < 0$ .

- d) Falso. La estabilidad de los reactivos que intervienen en una reacción no tiene que ver con el valor de su entalpía.

La respuesta correcta es la **c**.

5.15. ¿Cuál de los siguientes procesos no conduce a un aumento en la entropía?

- a) La fusión de hielo a 298 K.
- b) La disolución de NaCl (s) en agua.
- c) El movimiento de los electrones en sus orbitales alrededor del núcleo.
- d) La evaporación del agua.
- e) La combustión de gasolina.

(O.Q.N. Almería 1999) (O.Q.L. Asturias 2002)

a) Falso. La ecuación correspondiente a la fusión del hielo es:



La variación de entropía correspondiente al proceso es:

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{H}_2\text{O (l)}} - S^\circ_{\text{H}_2\text{O (s)}}$$

donde,  $S^\circ_{\text{H}_2\text{O (l)}} > S^\circ_{\text{H}_2\text{O (s)}}$ , por tanto,  $\Delta S^\circ > 0$ . Se produce un aumento de entropía en el sistema.

b) Falso. La ecuación correspondiente a la disolución de NaCl es:



La variación de entropía correspondiente al proceso es:

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{NaCl (aq)}} - S^\circ_{\text{NaCl (s)}}$$

donde,  $S^\circ_{\text{NaCl (aq)}} > S^\circ_{\text{NaCl (s)}}$ , por tanto,  $\Delta S^\circ > 0$ . Se produce un aumento de entropía en el sistema.

c) **Verdadero**. El movimiento de los electrones en un átomo a temperatura constante no conduce a ningún aumento del grado de desorden y, por tanto, no conduce a ningún aumento de entropía.

d) Falso. La ecuación correspondiente a la evaporación del H<sub>2</sub>O es:

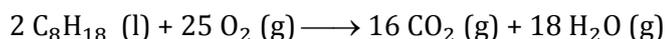


La variación de entropía correspondiente al proceso es:

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{H}_2\text{O (g)}} - S^\circ_{\text{H}_2\text{O (l)}}$$

donde,  $S^\circ_{\text{H}_2\text{O (g)}} > S^\circ_{\text{H}_2\text{O (l)}}$ , por tanto,  $\Delta S^\circ > 0$ . Se produce un aumento de entropía en el sistema.

e) Falso. Suponiendo que la gasolina es octano, la ecuación química ajustada correspondiente a su combustión es:



Como existen más moles de gas en productos que en reactivos se tiene que  $\Delta S^\circ > 0$ .

La respuesta correcta es la c.

5.16. La presión de vapor del refrigerante freón-12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) es 3,27 atm a 298 K. Si la presión de vapor es 0,526 atm a 229 K, el calor de vaporización del freón-12 es:

a)  $13,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

b)  $9,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

c)  $15,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

d)  $-15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

e)  $0,274 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Almería 1999) (O.Q.L. Madrid 2011)

La ecuación de *Clausius-Clapeyron* relaciona la presión de vapor de un líquido con la temperatura:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Sustituyendo:

$$\ln \frac{0,526}{3,27} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left[ \frac{1}{298} - \frac{1}{229} \right] \quad \longrightarrow \quad \Delta_{\text{vap}}H = \mathbf{15,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

La respuesta correcta es la **c**.

5.17. Si un proceso es a la vez exotérmico y espontáneo a cualquier temperatura, se puede afirmar que:

- a)  $\Delta U = 0$
- b)  $\Delta G > 0$
- c)  $\Delta H < 0$
- d)  $\Delta S > 0$
- e)  $\Delta S < 0$

(O.Q.N. Almería 1999) (O.Q.L. Asturias 2002) (O.Q.L. Castilla y León 2011)

La espontaneidad de un proceso se viene determinada por su valor de  $\Delta G$ , que a su vez se calcula por medio de la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

- En un proceso espontáneo  $\rightarrow \Delta G < 0$
- En un proceso exotérmico  $\rightarrow \Delta H < 0$

Para que esas dos condiciones se cumplan, es preciso que a cualquier temperatura se cumpla que  $T\Delta S > 0$ , lo que implica que  $\Delta S > 0$ .

La respuesta correcta es la **d**.

5.18. Para la siguiente reacción:



Si las variaciones de entalpía, entropía y energía libre estándar a 298 K son  $46,60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $122 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  y  $10,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , respectivamente, calcule el punto de ebullición normal del HCOOH (l).

- a) 84,4 K
- b) 84,4°C
- c) 262°C
- d) 109°C
- e) 382°C

(O.Q.N. Almería 1999) (O.Q.N. Sevilla 2010)

La espontaneidad de un proceso se viene determinada por su valor de  $\Delta G^\circ$ , que a su vez se calcula por medio de la expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Cuando se alcanza el equilibrio se cumple que  $\Delta G = 0$ , lo permite calcular la temperatura del equilibrio líquido-vapor:

$$\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0$$

$$T = \frac{46,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{122 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 382 \text{ K} \rightarrow \mathbf{109^\circ\text{C}}$$

La respuesta correcta es la **d**.

5.19. La entalpía de sublimación del iodo a 25°C y 101,3 kPa es igual a:

a) La entalpía de vaporización menos la entalpía de fusión del iodo.

b) La entalpía de vaporización del iodo.

c) La entalpía de formación del I<sub>2</sub> (g).

d) La energía de enlace I-I.

e) La entalpía de atomización del iodo.

(O.Q.N. Almería 1999) (O.Q.L. Asturias 2004) (O.Q.L. Madrid 2009)

La ecuación correspondiente a la sublimación del I<sub>2</sub> es:



a) Falso. La ecuación termoquímica correspondiente a la vaporización del I<sub>2</sub> es:



La ecuación termoquímica correspondiente a la fusión del I<sub>2</sub> es:



De acuerdo con la ley de Hess, restando ambas ecuaciones se obtiene:



Ecuación termoquímica que no coincide con la propuesta.

b) Falso. La ecuación termoquímica correspondiente a la vaporización del I<sub>2</sub> es:



Ecuación termoquímica que no coincide con la propuesta.

c) **Verdadero**. De acuerdo con el concepto de entalpía de formación:

*“el calor intercambiado a presión constante en la formación de 1 mol de sustancia a partir de los elementos que la integran en su forma más estable en condiciones estándar”*

La forma más estable del iodo en condiciones estándar es I<sub>2</sub> (s), por tanto, la entalpía de formación del I<sub>2</sub> (g) está asociada a la siguiente ecuación termoquímica:



Ecuación termoquímica que coincide con la propuesta. No obstante, hay que considerar que el iodo es una sustancia que a 25°C y 101,3 kPa, condiciones estándar, ni se funde ni se vaporiza, directamente sublima.

d) Falso. La ecuación termoquímica correspondiente a la energía de enlace del I<sub>2</sub> es:



Ecuación termoquímica que no coincide con la propuesta.

e) Falso. La ecuación termoquímica correspondiente a la atomización (disociación) del I<sub>2</sub> es:



Ecuación termoquímica que no coincide con la propuesta.

La respuesta correcta es la **c**.

5.20. Señale la afirmación correcta:

- a) En todos los procesos espontáneos la entropía del sistema aumenta.
- b) La entalpía de formación del  $\text{CO}_2$  es cero.
- c) Todas las reacciones químicas donde  $\Delta G < 0$  son muy rápidas.
- d) Algunas reacciones exotérmicas no son espontáneas.

(O.Q.L. Murcia 1999)

a) Falso. De acuerdo con la 2ª ley de termodinámica, en todo proceso espontáneo:

$$\Delta_{\text{total}}S = \Delta_{\text{sistema}}S + \Delta_{\text{entorno}}S > 0$$

b) Falso. Por convenio, solo son nulas las entalpías de formación de los elementos en su forma más estable en condiciones estándar.

c) La energía libre de Gibbs,  $\Delta G$ , mide la espontaneidad de un proceso, no la velocidad con la que transcurre que depende de su constante cinética.

d) **Verdadero**. El criterio de espontaneidad de un proceso se discute de acuerdo con el valor de  $\Delta G$ . Este se calcula mediante la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0 \quad \rightarrow \quad \text{proceso no espontáneo}$$

Si  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$ , entonces el valor de  $\Delta G$  depende de cuál de los términos  $|\Delta H|$  o  $|T\Delta S|$  sea mayor, es decir depende de cuál sea el valor de T. Si la temperatura es elevada,  $|\Delta H| < |T\Delta S|$  y entonces  $\Delta G > 0$  y la reacción es no espontánea.

La respuesta correcta es la **d**.

5.21. Las respectivas entalpías de formación, en condiciones estándar, del etino (g) y del benceno (l) son  $227 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La variación de entalpía, en las citadas condiciones, para el proceso:



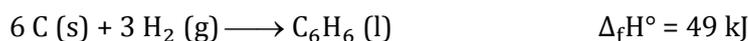
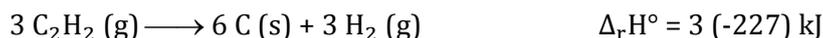
- a) -178 kJ
- b) -632 kJ
- c) 276 kJ
- d) 730 kJ

(O.Q.L. Murcia 1999) (O.Q.L. Murcia 2000)

Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a los datos del problema son:



De acuerdo con la ley de Hess se pueden reescribir las ecuaciones de la siguiente forma:



Sumando las ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **b**.

(La cuestión propuesta en Murcia 2000 es la misma con diferencia de que el  $\text{C}_6\text{H}_6$  es gas).

5.22. La entropía es una magnitud termodinámica que:

- a) Indica el grado de orden de un sistema.
- b) Se mide en  $K \cdot J^{-1}$ .
- c) Determina la espontaneidad de una reacción química.
- d) Se calcula a partir del valor absoluto de las fuerzas de van der Waals.

(O.Q.L. Murcia 1999)

a) **Verdadero**. La entropía es una magnitud termodinámica que mide el grado de desorden de un sistema.

b) Falso. De acuerdo con el concepto de entropía, S:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad \text{las unidades en el S. I. son } J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

c) Falso. La espontaneidad de un proceso se clasifica de acuerdo con el signo de la energía libre de Gibbs,  $\Delta_r G$ .

d) Falso. Carece de sentido.

La respuesta correcta es la **a**.

5.23. ¿Cuál de las siguientes especies posee  $\Delta_f H^\circ = 0$ ?

- a) H
- b)  $H^+$
- c)  $H_2$
- d)  $H^-$
- e)  $H_2^+$

(O.Q.N. Murcia 2000)

Por convenio, la entalpía de formación de un elemento en su forma más estable en condiciones estándar es cero.

De las especies propuestas, la única que es un elemento en su forma más estable en condiciones estándar es  **$H_2$** .

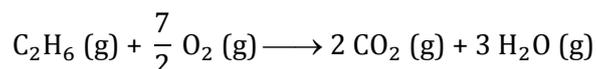
La respuesta correcta es la **c**.

5.24. Si las entalpías de combustión estándar del carbono, hidrógeno y etano son  $-394$ ,  $-286$  y  $-1560 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , respectivamente, ¿cuál es la entalpía de formación del etano, en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ?

- a)  $-3206$
- b)  $-2240$
- c)  $-1454$
- d)  $-880$
- e)  $-86$

(O.Q.N. Murcia 2000) (O.Q.L. Asturias 2004) (O.Q.L. Baleares 2008) (O.Q.L. Asturias 2009)

La ecuación química correspondiente a la combustión del etano es:

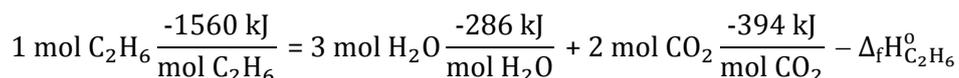


La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum (v_i \cdot H_i^\circ)_{\text{productos}} - \sum (v_i \cdot H_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ = [3 \Delta_f H_{H_2O}^\circ + 2 \Delta_f H_{CO_2}^\circ] - [\Delta_f H_{C_2H_6}^\circ]$$

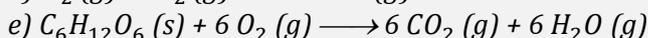
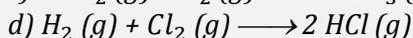
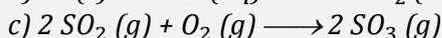
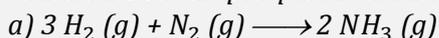


No se tiene en cuenta la entalpía de formación del  $\text{O}_2$  ya que, por convenio, su valor es cero.

Se obtiene,  $\Delta_f H_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\circ} = -86 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

La respuesta correcta es la **e**.

5.25. Asumiendo un comportamiento ideal para todos los gases, ¿en cuál de las siguientes reacciones se cumple que la variación de entalpía es igual a la variación de energía interna?



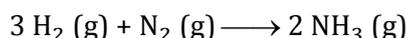
(O.Q.N. Murcia 2000) (O.Q.L. Castilla y León 2002)

La relación entre  $\Delta E$  y  $\Delta H$  viene dada por la expresión:

$$\Delta E = \Delta H + \Delta n(RT)$$

donde  $\Delta n$  es la variación entre el número de moles gaseosos en productos y reactivos.

a) Falso. Para la reacción:



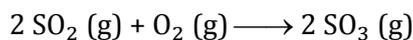
$\Delta n = 2 - (3 + 1) = -2$ , por tanto,  $\Delta E \neq \Delta H$ .

b) Falso. Para la reacción:



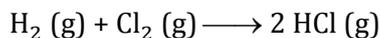
$\Delta n = 1 - 0 = 1$ , por tanto,  $\Delta E \neq \Delta H$ .

c) Falso. Para la reacción:



$\Delta n = 2 - (2 + 1) = -1$ , por tanto,  $\Delta E \neq \Delta H$ .

d) **Verdadero**. Para la reacción:



$\Delta n = 2 - (1 + 1) = 0$ , por tanto,  $\Delta E = \Delta H$ .

e) Falso. Para la reacción:



$\Delta n = (6 + 6) - 6 = 6$ , por tanto,  $\Delta E \neq \Delta H$ .

La respuesta correcta es la **d**.

5.26. Suponiendo que se está examinando un polímero que experimenta una reacción:



y se es capaz de determinar que a una temperatura dada, la reacción es espontánea y endotérmica. ¿Qué consecuencia se deduce de esta información sobre la estructura del producto?

- El producto tiene una estructura menos ordenada que el polímero.
- El producto tiene una estructura más ordenada que el polímero.
- El calor de formación del polímero es más positivo que el del producto.
- Puesto que el proceso es endotérmico, la reacción no puede tener lugar y no es espontánea.
- No es posible la reacción.
- El polímero tiene una estructura más desordenada que el producto.

(O.Q.N. Murcia 2000) (O.Q.L. Madrid 2010)

La espontaneidad de un proceso se viene determinada por su valor de  $\Delta G$ , que a su vez se calcula por medio de la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

- En un proceso espontáneo  $\rightarrow \Delta G < 0$
- En un proceso endotérmico  $\rightarrow \Delta H > 0$

Para que esas dos condiciones se cumplan, es preciso que se cumpla que  $|T\Delta S| > |\Delta H|$  lo que implica que  $\Delta S > 0$ , es decir que el producto tiene una estructura menos ordenada que el polímero.

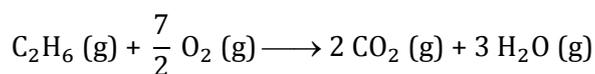
La respuesta correcta es la **a**.

5.27. Dadas las siguientes entalpías de enlace (kJ/mol), a 25°C de temperatura y 1 atm de presión: C-H (400), C-C (348), O-H (460), O=O (500) y C=O (800). ¿Cuál será la entalpía de combustión, en las mismas condiciones y en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , del etano?

- +60
- 60
- 731
- 1462

(O.Q.L. Murcia 2000)

La ecuación química correspondiente a la combustión del etano es:



La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum (v_i \cdot E_i)_{\text{enlaces formados}} - \sum (v_i \cdot E_i)_{\text{enlaces rotos}}$$

En la reacción propuesta se forman 4 moles de enlaces C=O, 6 moles de enlaces O-H, mientras que se rompen 1 mol de enlaces C-C, 6 moles de enlaces C-H y 3,5 moles de enlaces O=O.

Considerando que la energía de enlace es energía desprendida en la formación de un mol de enlaces (negativa), la variación de entalpía asociada a la combustión del etano es:

$$\Delta H^\circ = [6 \cdot E_{\text{O-H}} + 4 E_{\text{C=O}}] - [E_{\text{C-C}} + 6 E_{\text{C-H}} + 3,5 E_{\text{O=O}}]$$

$$\Delta H^\circ = [6 (-460 \text{ kJ}) + 4 (-800 \text{ kJ})] - [(-348 \text{ kJ}) + 6 (-400 \text{ kJ}) + 3,5 (-500 \text{ kJ})] = \mathbf{-1462 \text{ kJ}}$$

La respuesta correcta es la **d**.

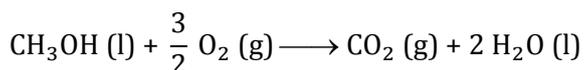
5.28. Al quemar 25,6 g de metanol, en condiciones estándar, se desprenden 190,4 kJ. La entalpía de combustión del metanol en condiciones estándar es de:

- a) -190,4 kJ
- b) -238 kJ·mol<sup>-1</sup>
- c) +238 kJ·mol<sup>-1</sup>
- d) +380,8 kJ·mol<sup>-1</sup>

(Masas atómicas: C = 12; H = 1; O = 16)

(O.Q.L. Murcia 2000)

La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del CH<sub>3</sub>OH es:



Relacionando cantidad de sustancia con calor:

$$\frac{-190,4 \text{ kJ}}{25,6 \text{ g CH}_3\text{OH}} \cdot \frac{32 \text{ g CH}_3\text{OH}}{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}} = -238 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

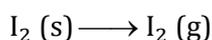
La respuesta correcta es la **b**.

5.29. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es incorrecta?

- a) La sublimación del yodo es un proceso que implica un aumento de entropía.
- b) La combustión del metano es un proceso exotérmico.
- c) La formación del enlace Cl-Cl, a partir de sus átomos, es un proceso exotérmico.
- d) Todos los procesos exotérmicos son espontáneos.

(O.Q.L. Murcia 2000)

a) Verdadero. La ecuación correspondiente a la sublimación del yodo es:



En este proceso,  $\Delta_r S^\circ > 0$ , ya que,  $S_{\text{I}_2 \text{ (g)}}^\circ > S_{\text{I}_2 \text{ (s)}}^\circ$ .

b) Verdadero. En la combustión de cualquier hidrocarburo se desprende energía.

c) Verdadero. La formación de un enlace es un proceso en el que se desprende energía.

d) **Falso**. El criterio de espontaneidad de un proceso se discute de acuerdo con el valor de  $\Delta G$ . Este se calcula mediante la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0 \quad \rightarrow \quad \text{proceso no espontáneo}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad \rightarrow \quad \text{proceso espontáneo}$$

Si  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$ , entonces el valor de  $\Delta G$  depende de cuál de los términos  $|\Delta H|$  o  $|T\Delta S|$  sea mayor, es decir depende de cuál sea el valor de T. Si la temperatura es elevada,  $|\Delta H| < |T\Delta S|$  y entonces  $\Delta G > 0$  y el proceso es no espontáneo.

La respuesta correcta es la **d**.

5.30. La reacción  $\text{C (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \longrightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)}$

- a) Debe tener una variación de entalpía negativa.
- b) Debe experimentarse para conocer el signo de  $\Delta H$ , no puede razonarse.
- c) Debe tener una variación de entropía muy alta, en valor absoluto.
- d) No debe producirse en presencia de nitrógeno.

(O.Q.L. Murcia 2000)

a) **Verdadero.** Se trata de una combustión, un proceso en el que siempre se desprende energía.

b) Falso. De acuerdo con la ley de Hess, la entalpía de esta reacción puede calcularse a partir de la de otras reacciones.

c) Falso. La variación de entropía del proceso,  $\Delta_r S^\circ$ , es:

$$\Delta_r S^\circ = S_{\text{CO}_2(\text{g})}^\circ - (S_{\text{C}(\text{s})}^\circ + S_{\text{O}_2(\text{g})}^\circ)$$

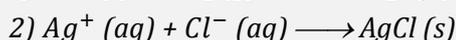
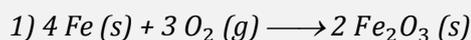
siendo la entropía molar del  $\text{CO}_2$  solo ligeramente mayor que la del  $\text{O}_2$ , ya que son dos gases de masas muy cercanas, mientras que la entropía molar del C tiene un valor muy pequeño ya que se trata de un elemento de baja masa. Por tanto, el valor de  $\Delta_r S^\circ$  es bastante pequeño. Consultando la bibliografía:

$$\Delta_r S^\circ = (213,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}) - (5,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} + 205 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}) = 3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

d) Falso. La presencia del  $\text{N}_2$  no impide la combustión del carbono.

La respuesta correcta es la **a**.

5.31. Indique si cada uno de los siguientes procesos se producen con aumento o disminución de entropía:



a)  $\Delta S_1$  negativo y  $\Delta S_2$  negativo

b)  $\Delta S_1$  negativo y  $\Delta S_2$  positivo

c)  $\Delta S_1$  positivo y  $\Delta S_2$  negativo

d)  $\Delta S_1$  positivo y  $\Delta S_2$  positivo

(O.Q.L. Castilla y León 2000)

La variación de entropía del proceso 1 es:

$$\Delta S_1^\circ = 2 S_{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})}^\circ - (2 S_{\text{Fe}(\text{s})}^\circ + 2 S_{\text{O}_2(\text{g})}^\circ) < 0$$

ya que se pasa de un estado más desordenado  $\text{O}_2$  (g) a un estado con más orden como es la estructura cristalina del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (s).

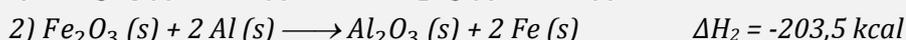
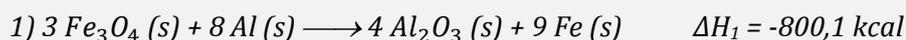
La variación de entropía del proceso 2 es:

$$\Delta S_2^\circ = S_{\text{AgCl}(\text{s})}^\circ - (S_{\text{Ag}^+(\text{aq})}^\circ + S_{\text{Cl}^-(\text{aq})}^\circ) < 0$$

ya que se pasa de un estado más desordenado correspondiente a los iones en disolución acuosa a un estado con más orden como es la estructura cristalina del  $\text{AgCl}$  (s).

La respuesta correcta es la **a**.

5.32. Cuando los óxidos  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se reducen por aluminio según las reacciones siguientes:



¿Cuál es la cantidad de calor liberado por mol de Fe formado?

a) Mayor en 1 que en 2

b) Mayor en 2 que en 1

c) Igual en 1 que en 2

d) Nula

(O.Q.L. Castilla y León 2000)

El calor liberado por mol de Fe en cada proceso es:

$$\Delta H_1 = \frac{-800,1 \text{ kJ}}{9 \text{ mol Fe}} = -88,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta H_2 = \frac{-203,5 \text{ kJ}}{2 \text{ mol Fe}} = -101,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Como se observa,  $\Delta H_2 > \Delta H_1$ .

La respuesta correcta es la **b**.

5.33. Decida qué es siempre cierto para dos procesos 1 y 2 que tienen en común los estados inicial y final:

- a)  $Q_1 = Q_2$
- b)  $\Delta S = \Delta Q_1/T$
- c)  $\Delta G_2 = \Delta H_2 - T\Delta S_2$
- d)  $\Delta H_2 = \Delta H_1$

(O.Q.L. Castilla y León 2000)

- a) Falso. El calor no es una función de estado.
- b-c) Falso. Solo sería cierto en procesos a temperatura constante.
- d) **Verdadero**. La entalpía es una función de estado.

La respuesta correcta es la **d**.

5.34. Si la combustión del ácido benzoico se realiza en una bomba calorimétrica a 25°C, ¿qué se verifica?

- a)  $Q < 0, W = 0, \Delta U < 0$
- b)  $Q = 0, W = 0, \Delta U = 0$
- c)  $Q < 0, W < 0, \Delta U > 0$
- d)  $Q < 0, W > 0, \Delta U < 0$

(O.Q.L. Castilla y León 2000) (O.Q.L. Asturias 2010)

De acuerdo con la 1ª ley de termodinámica:

$$\Delta U = Q + W$$

siendo:

$$\Delta U = Q_v = \text{calor medido a volumen constante}$$

$$Q = \text{calor intercambiado}$$

$$W = -p\cdot\Delta V = \text{trabajo de expansión}$$

La expresión de la 1ª ley queda como:

$$\Delta U = Q - p\cdot\Delta V$$

En una bomba calorimétrica se mide el calor, medido a volumen constante, desprendido en la combustión de una sustancia.

- En una combustión se desprende calor, por tanto,  $Q < 0$
- Si el proceso se realiza a V constante, entonces  $\Delta V = 0$ , por tanto,  $W = -p\cdot\Delta V = 0$

Sustituyendo en la expresión de la 1ª ley queda:

$$\Delta U = Q_v < 0$$

La respuesta correcta es la **a**.

5.35. ¿Cuál o cuáles de las siguientes afirmaciones son ciertas?

- a) El calor de formación del Fe (l) es cero.  
 b) La condensación es un proceso endotérmico.  
 c) En algunas reacciones  $\Delta H = \Delta U$ .  
 d) Para un mismo proceso, la variación de entalpía depende de que el proceso tenga lugar a presión o a volumen constante.

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

a) Falso. Por convenio, el calor de formación de un elemento en su forma más estable en condiciones estándar es cero. El hierro en su forma más estable en condiciones estándar es sólido.

b) Falso. La condensación es el proceso correspondiente al cambio de estado:

Vapor  $\longrightarrow$  Líquido

Para ese cambio de estado de agregación es preciso que se formen enlaces intermoleculares o interatómicos y siempre que se forma un enlace se desprende energía. Se trata de un proceso exotérmico.

c) **Verdadero**. La 1ª ley de termodinámica también se puede escribir como:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

donde,  $\Delta n$  es la variación entre el número de moles gaseosos en productos y reactivos.

En reacciones en las que  $\Delta n = 0$ , se cumple que,  $\Delta U = \Delta H$ .

d) **Verdadero**. La variación de entalpía,  $\Delta H$ , se define como el calor intercambiado en un proceso, medido a presión constante.

El calor intercambiado en un proceso medido a volumen constante es la variación de energía interna,  $\Delta U$ .

Son correctas las respuestas **c** y **d**.

5.36. La especie química con mayor entropía molar a temperatura ambiente es:

- a)  $\text{CH}_4$  (g)  
 b)  $\text{CCl}_4$  (g)  
 c)  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (g)  
 d)  $\text{CCl}_4$  (l)  
 e)  $\text{H}_2\text{O}$  (l)

(O.Q.N. Barcelona 2001)

Las especies con mayor entropía molar a temperatura ambiente son aquellas que presenten estado gaseoso a dicha temperatura. De las propuestas las que presentan dicho estado son  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$  y  $\text{CH}_3\text{Cl}$ .

Las tres especies gaseosas están constituidas por cinco átomos uno de los cuales es el carbono y el resto hidrógeno y cloro. Teniendo en cuenta que la entropía es una magnitud extensiva, depende de la cantidad de sustancia, presentará mayor entropía la especie que tenga menor masa molar,  **$\text{CH}_4$** .

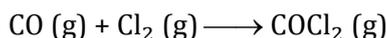
La respuesta correcta es la **a**.

5.37. Dados los valores de las entalpías estándar de formación,  $\Delta_f H^\circ [\text{CO}(\text{g})] = -110,5 \text{ kJ/mol}$  y  $\Delta_f H^\circ [\text{COCl}_2(\text{g})] = -219,1 \text{ kJ/mol}$ , ¿cuál es la entalpía de formación del fosgeno ( $\text{COCl}_2$ ) a partir de  $\text{CO}(\text{g})$  y  $\text{Cl}_2(\text{g})$ ?

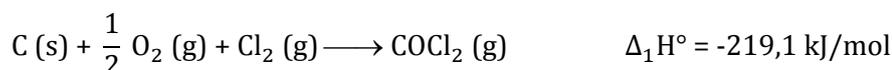
- a)  $+110,5 \text{ kJ/mol}$
- b)  $-110,5 \text{ kJ/mol}$
- c)  $+329,6 \text{ kJ/mol}$
- d)  $-108,6 \text{ kJ/mol}$
- e)  $-219,1 \text{ kJ/mol}$

(O.Q.N. Barcelona 2001) (O.Q.L. Asturias 2009) (O.Q.L. Baleares 2010) (O.Q.L. Madrid 2011)

La ecuación química correspondiente a la formación del fosgeno a partir de  $\text{CO}$  y  $\text{Cl}_2$  es:



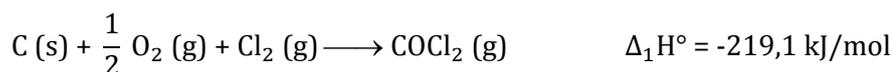
La ecuación termoquímica correspondiente a la formación de  $\text{COCl}_2(\text{g})$  es:



La ecuación termoquímica correspondiente a la formación de  $\text{CO}(\text{g})$  es:



De acuerdo con la ley de Hess se pueden reescribir las ecuaciones:



Sumando ambas ecuaciones:



La respuesta correcta es la **d**.

(En Baleares 2010 se añade la opción "falta información para dar una respuesta numérica").

5.38. La reacción:



no es espontánea a  $25^\circ\text{C}$  pero sí lo es a temperaturas superiores. Se tiene que cumplir que:

- a)  $\Delta H = > 0$  y  $\Delta S > 0$
- b)  $\Delta H = > 0$  y  $\Delta S < 0$
- c)  $\Delta H = < 0$  y  $\Delta S < 0$
- d)  $\Delta H = < 0$  y  $\Delta S > 0$

(O.Q.L. Murcia 2001)

El criterio de espontaneidad de un proceso se discute de acuerdo con el valor de  $\Delta G$ . Éste se calcula mediante la expresión:

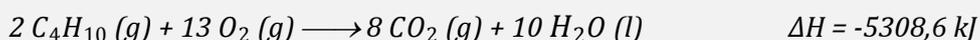
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0 \quad \longrightarrow \quad \text{proceso no espontáneo}$$

Se trata de un proceso en el que aumenta el desorden  $\Delta S > 0$ , ya aunque todas las especies son gaseosas, en los reactivos existe un elemento mientras que en los productos solo hay compuestos. El hecho de que el signo de  $\Delta G$  cambie al subir la temperatura implica que

$\Delta H > 0$ , ya que en estas circunstancias  $|\Delta H| < |T\Delta S|$  y entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción se vuelve espontánea.

La respuesta correcta es la **a**.

5.39. De entre las reacciones químicas más estudiadas en termoquímica se encuentra la combustión del butano:



¿Qué cantidad de energía se liberará si se queman 200 g de este gas?

- a) 770 kJ
- b) 1539,5 kJ
- c) 4577,1 kJ
- d) 9154,2 kJ

(Masas atómicas: C = 12; H = 1)

(O.Q.L. Murcia 2001) (O.Q. L. Baleares 2007) (O.Q. L. Baleares 2008)

Relacionando cantidad de sustancia y entalpía:

$$200 \text{ g C}_4\text{H}_{10} \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} \frac{-5308,6 \text{ kJ}}{2 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} = \mathbf{-9152,8 \text{ kJ}}$$

La respuesta correcta es la **d**.

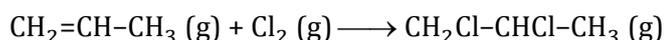
5.40. Por reacción del propeno y el cloro se obtiene 1,2-dicloropropano. Considerando las energías de enlace de la tabla adjunta, medidas todas en las condiciones de reacción, ¿cuál debe ser la variación de entalpía de la reacción indicada?

Enlace	C-C	C-Cl	C=C	Cl-Cl
Energía ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	348	338	612	242

- a)  $+612 + 242 + (2\cdot 338) + 348 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- b)  $-612 - 242 - (2\cdot 338) - 348 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- c)  $-612 + 242 + (2\cdot 338) + 348 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- d)  $+612 + 242 - (2\cdot 338) - 348 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(O.Q.L. Murcia 2001)

La ecuación química correspondiente a la halogenación del propeno es:



La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \Sigma(v_i \cdot E_i)_{\text{enlaces formados}} - \Sigma(v_i \cdot E_i)_{\text{enlaces rotos}}$$

En la reacción propuesta se forman 2 moles de enlaces C-Cl y 1 mol de enlaces C-C, mientras que se rompen 1 mol de enlaces C=C y 2 moles de enlaces Cl-Cl.

Considerando que la energía de enlace es energía desprendida en la formación de un mol de enlaces (negativa), la variación de entalpía asociada a la combustión del etano es:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [2 \cdot E_{\text{C-Cl}} + E_{\text{C-C}}] - [E_{\text{C=C}} + E_{\text{Cl-Cl}}] = \\ \Delta H^\circ &= [2 (-338 \text{ kJ}) + (-348 \text{ kJ})] - [(-612 \text{ kJ}) + (-242 \text{ kJ})] = \\ &= \mathbf{(-612 \text{ kJ}) + (242 \text{ kJ}) - 2 (338 \text{ kJ}) - (348 \text{ kJ})} \end{aligned}$$

La respuesta correcta es la **d**.

5.41. Indique cuál de las siguientes proposiciones es cierta:

- a) En un proceso en el que se evapora 0,1 mol de  $N_2$  (l) en su punto de ebullición normal, se absorbe calor y se mantiene constante la temperatura.  
 b) El calor de formación estándar del Fe (l) es cero.  
 c) Para un proceso, la variación de entalpía es siempre igual al calor medido a presión constante.  
 d) La condensación es un proceso endotérmico.

(O.Q.L. Castilla y León 2001)

a) **Verdadero.** De acuerdo con las leyes de los cambios de estado, mientras el  $N_2$  (l) se encuentra a su temperatura de ebullición normal, todo el calor que absorbe se emplea en romper enlaces intermoleculares manteniéndose constante la temperatura.

b) Falso. Por convenio, el calor de formación de un elemento en su forma más estable en condiciones estándar es cero. El hierro en su forma más estable en condiciones estándar es sólido.

c) **Verdadero.** La variación de entalpía,  $\Delta H$ , se define como el calor intercambiado en un proceso, medido a presión constante.

d) Falso. La condensación es el proceso correspondiente al cambio de estado:

Vapor  $\longrightarrow$  Líquido

Para ese cambio de estado de agregación es preciso que se formen enlaces intermoleculares o interatómicos y siempre que se forma un enlace se desprende energía. Se trata de un proceso exotérmico.

Son correctas las respuestas **a** y **c**.

5.42. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es falsa?

- 1) El único método para calcular  $\Delta H$  de una reacción es partir de las energías de enlace.  
 2) El calor de formación del Hg (s) es cero.  
 3) El calor de formación del Cl (g) es cero.  
 4) El valor de  $\Delta H$  de una reacción puede hallarse restando a las energías de enlace de los productos las energías de enlace de los reactivos.  
 a) Todas  
 b) 1, 2 y 3  
 c) 1, 3 y 4  
 d) 3 y 4

(O.Q.L. Asturias 2001) (O.Q.L. Castilla y León 2007)

a) **Falso.** El valor de  $\Delta H$  también puede calcularse aplicando la ley de Hess.

b-c) **Falso.** Por convenio, el valor de  $\Delta_f H^\circ$  de un elemento en su forma más estable en condiciones estándar es cero. Para mercurio y cloro las formas más estables en condiciones estándar son, respectivamente, Hg (l) y  $Cl_2$  (g).

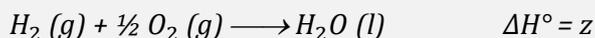
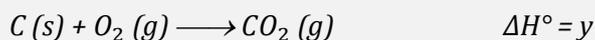
d) Verdadero. El valor de  $\Delta H_{reacción}$  a partir de las energías de enlace se calcula mediante la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum(v_i \cdot E_i)_{\text{enlaces formados}} - \sum(v_i \cdot E_i)_{\text{enlaces rotos}}$$

La respuesta correcta es la **b**.

(En Castilla y León 2007 se pregunta cuál es cierta).

5.43. A partir de la siguiente información:



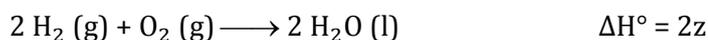
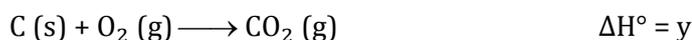
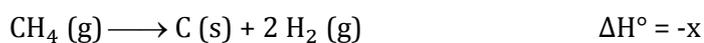
¿Cuál es  $\Delta H^\circ$  de la siguiente reacción?



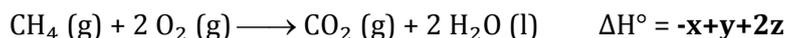
- a)  $x+y+z$
- b)  $x+y-z$
- c)  $z+y-2x$
- d)  $2z+y-x$
- e)  $2z+y-2x$

(O.Q.N. Oviedo 2002)

De acuerdo con la ley de Hess se pueden reescribir las ecuaciones de la siguiente forma:



Sumando las ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **d**.

5.44. Una sustancia tiene un calor de condensación de  $-1,46 \text{ kJ/g}$  y un calor de sublimación de  $4,60 \text{ kJ/g}$ , ¿cuál es el calor de solidificación en  $\text{kJ/g}$ ?

- a)  $4,60-1,46$
- b)  $-(4,60+1,46)$
- c)  $1,46-4,60$
- d)  $4,60+1,46$
- e) Ninguna de las respuestas anteriores.

(O.Q.N. Oviedo 2002) (O.Q.N. Sevilla 2010)

Se desea conocer la entalpía correspondiente al siguiente cambio de estado de una sustancia A:



La ecuación termoquímica correspondiente al proceso de condensación de la sustancia es:



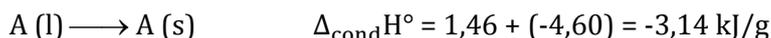
La ecuación termoquímica correspondiente al proceso de sublimación de la sustancia es:



De acuerdo con la ley de Hess se pueden reescribir las ecuaciones de la siguiente forma:

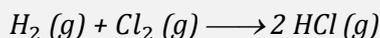


Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **c**.

5.45. Calcule  $\Delta H^\circ$  para la siguiente reacción:



a partir de los datos de la tabla:

Enlace    Energía media de enlace (kJ/mol)

H-H            440

Cl-Cl          240

H-Cl          430

a) -860 kJ

b) -620 kJ

c) -440 kJ

d) -180 kJ

e) +240 kJ

(O.Q.N. Oviedo 2002) (O.Q.L. Asturias 2004) (O.Q.L. Asturias 2007)

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \Sigma(v_i \cdot E_i)_{\text{enlaces formados}} - \Sigma(v_i \cdot E_i)_{\text{enlaces rotos}}$$

En la reacción propuesta se forman 2 moles de enlaces Cl-H, mientras que se rompen 1 mol de enlaces H-H y 1 mol de enlaces Cl-Cl.

Considerando que la energía de enlace es energía desprendida en la formación de un mol de enlaces (negativa), la variación de entalpía asociada a la reacción de formación del HCl es:

$$\Delta H^\circ = [2 \cdot E_{\text{H-Cl}}] - [E_{\text{Cl-Cl}} + E_{\text{H-H}}] = [2 (-430 \text{ kJ})] - [(-240 \text{ kJ}) + (-440 \text{ kJ})] = \mathbf{-180 \text{ kJ}}$$

La respuesta correcta es la **d**.

(En Asturias 2007 se pregunta la entalpía de formación del HCl).

5.46. Una taza de 137 g a 20,0°C se llena con 246 g de café caliente a 86,0°C. El calor específico del café es 4,0 J/g·°C y el de la taza 0,752 J/g·°C. Suponiendo que no hay pérdida de calor a los alrededores, ¿cuál es la temperatura final del sistema?

a) 79,9°C

b) 93,7°C

c) 98,4°C

d) 76,0°C

e) 53,0°C

(O.Q.N. Oviedo 2002) (O.Q.N. Sevilla 2010)

Teniendo en cuenta que la taza se comporta como un calorímetro y aceptando que éste es un sistema aislado en el que no entra ni sale calor,  $Q_{\text{sistema}} = 0$ :

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{taza}} + Q_{\text{café}} = 0$$

donde:

$$Q_{\text{taza}} = \text{calor absorbido por la taza para pasar de } 20^\circ\text{C a } T_{\text{eq}}^\circ\text{C,}$$

$$Q_{\text{café}} = \text{calor cedido por el café para pasar de } 86^\circ\text{C a } T_{\text{eq}}^\circ\text{C}$$

$$m_{\text{taza}} \cdot C_{\text{taza}} (T_{\text{eq}} - T_{\text{taza}}) + m_{\text{café}} \cdot C_{\text{café}} (T_{\text{eq}} - T_{\text{café}}) = 0$$

Sustituyendo:

$$137 \text{ g} \frac{0,752 \text{ J}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} (T_{\text{eq}} - 20)^\circ\text{C} + 246 \text{ g} \frac{4,0 \text{ J}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} (T_{\text{eq}} - 86)^\circ\text{C} = 0 \longrightarrow T_{\text{eq}} = \mathbf{79,7^\circ\text{C}}$$

La respuesta correcta es la **a**.

5.47. Cuando una sustancia pura en fase líquida congela espontáneamente, ¿cuál de las siguientes afirmaciones es cierta?

- a)  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son todos positivos.
- b)  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son todos negativos.
- c)  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  y son negativos, pero  $\Delta S$  es positivo.
- d)  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  y son negativos, pero  $\Delta H$  es positivo.
- e)  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  y son negativos, pero  $\Delta G$  es positivo.

(O.Q.N. Oviedo 2002) (O.Q.L. Asturias 2004) (O.Q.L. Murcia 2010) (O.Q.L. Asturias 2011)

Se trata de un cambio de estado espontáneo de una sustancia A:



Por tratarse de:

- Un proceso espontáneo  $\rightarrow \Delta G < 0$
- Un proceso en el que se forman enlaces intermoleculares  $\rightarrow \Delta H < 0$
- Un proceso en el que disminuye el desorden  $\rightarrow \Delta S < 0$

La respuesta correcta es la **b**.

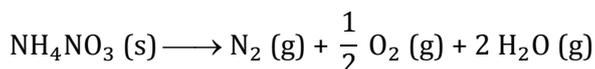
5.48. Las entalpías estándar de formación del vapor de agua y del nitrato de amonio sólido son  $-241,8 \text{ kJ/mol}$  y  $-339,9 \text{ kJ/mol}$ , respectivamente. ¿Cuál es la variación de entalpía estándar para la descomposición de  $16,0 \text{ g}$  de nitrato de amonio sólido para formar vapor de agua y una mezcla de nitrógeno y oxígeno en fase gas?

- a)  $-98,1 \text{ kJ}$
- b)  $-57,5 \text{ kJ}$
- c)  $-49,0 \text{ kJ}$
- d)  $-28,8 \text{ kJ}$
- e)  $-14,4 \text{ kJ}$

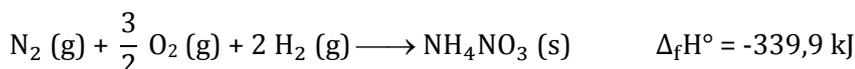
(Masas atómicas:  $N = 14$ ;  $O = 16$ ;  $H = 1$ )

(O.Q.N. Oviedo 2002)

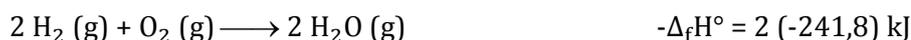
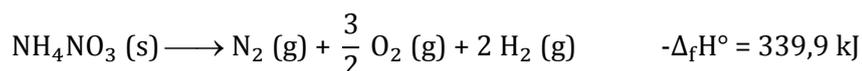
Se trata de determinar la variación de entalpía asociada al proceso:



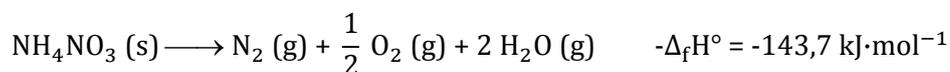
Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a los datos del problema son:



De acuerdo con la ley de Hess se pueden reescribir las ecuaciones de la siguiente forma:



Sumando las ecuaciones se obtiene:



Relacionando la entalpía con la cantidad de sustancia:

$$16 \text{ g NH}_4\text{NO}_3 \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{NO}_3}{80 \text{ g NH}_4\text{NO}_3} \frac{-143,7 \text{ kJ}}{1 \text{ mol NH}_4\text{NO}_3} = \mathbf{-28,7 \text{ kJ}}$$

La respuesta correcta es la **d**.

5.49. Para una reacción en equilibrio a presión y temperatura constantes se ha de cumplir que:

- a)  $\Delta H = 0$
- b)  $\Delta S = 0$
- c)  $\Delta U = 0$
- d)  $\Delta G = 0$

(O.Q.L. Murcia 2002)

La condición de equilibrio de un sistema implica que  $(\Delta G)_{p,T} = 0$ .

La respuesta correcta es la **d**.

5.50. El oxígeno se puede obtener en el laboratorio por calentamiento de  $\text{KClO}_3$  sólido, de acuerdo a la ecuación termoquímica:



Calcular la energía que se libera cuando, por este procedimiento, se obtienen 10,1 litros de oxígeno medidos en condiciones normales de presión y temperatura.

- a) 26,8 kJ
- b) 37,2 kJ
- c) 64,0 kJ
- d) 13,4 kJ

(O.Q.L. Murcia 2002)

Relacionando cantidad de sustancia y entalpía:

$$10,1 \text{ L O}_2 \frac{1 \text{ mol O}_2}{22,4 \text{ L O}_2} \frac{-89,4 \text{ kJ}}{3 \text{ mol O}_2} = \mathbf{-13,4 \text{ kJ}}$$

La respuesta correcta es la **d**.

5.51. En todo proceso espontáneo se tiene que cumplir que:

- a)  $dS = dT/H$
- b)  $\Delta S_{\text{sistema}} > 0$
- c)  $\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} > 0$
- d)  $\Delta G > 0$

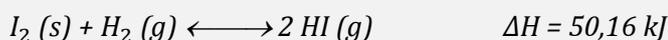
(O.Q.L. Murcia 2002)

De acuerdo con la 2ª ley de termodinámica, en todo proceso espontáneo:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} > 0$$

La respuesta correcta es la **c**.

5.52. Sabiendo que:



¿Cuál será la entalpía de sublimación del yodo?

a)  $+46,82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

b)  $+26,75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

c)  $-53,50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

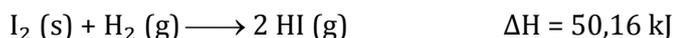
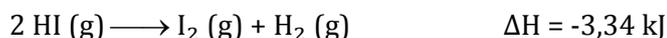
d)  $-46,82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(O.Q.L. Murcia 2002)

La ecuación correspondiente a la sublimación del  $I_2$  es:



De acuerdo con la ley de Hess las ecuaciones termoquímicas de los datos se pueden reescribir de la siguiente forma:



Sumando las ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **a**.

5.53. La afinidad electrónica del yodo es  $-295 \text{ kJ/mol}$ . Calcular la energía liberada al ionizar  $152,4 \text{ g}$  de átomos de yodo gas que se encuentran en estado fundamental.

a)  $127 \text{ kJ}$

b)  $354 \text{ kJ}$

c)  $708 \text{ kJ}$

d)  $12,7 \text{ kJ}$

(Masa atómica:  $I = 127$ )

(O.Q.L. Murcia 2002)

La afinidad electrónica del yodo es la energía asociada al proceso:



Relacionando cantidad de sustancia y energía:

$$152,4 \text{ g I} \frac{1 \text{ mol I}}{127 \text{ g I}} \frac{-295 \text{ kJ}}{1 \text{ mol I}} = \mathbf{-354 \text{ kJ}}$$

La respuesta correcta es la **b**.

5.54. Por el hecho de que el proceso de transformación de diamante en grafito tenga  $\Delta G < 0$ , ¿qué se puede afirmar?

a) Que los diamantes no son una inversión segura.

b) Que el proceso no es espontáneo.

c) Que el proceso es espontáneo aunque muy lento.

d) Que aunque se aumente mucho la temperatura, los diamantes seguirán siendo diamantes.

(O.Q.L. Murcia 2002)

a) Falso. Carece de sentido.

b) Falso. De acuerdo con el criterio de espontaneidad de un proceso, si  $\Delta G < 0$  se trata de un proceso espontáneo.

c) **Verdadero**. De acuerdo con el criterio de espontaneidad de un proceso, si  $\Delta G < 0$  se trata de un proceso espontáneo, sin embargo al desconocer el valor de la constante cinética no se dispone de información acerca de la rapidez con que transcurre el proceso.

d) Falso. Si se aumenta mucho la temperatura la red se rompe y el diamante sublima quedando los átomos de carbono libres.

La respuesta correcta es la **c**.

5.55. Cuando reacciona 1 litro de nitrógeno, medido en condiciones normales, con el hidrógeno necesario para formar amoníaco, se liberan 4138,2 J. ¿Cuál es la entalpía de formación del amoníaco?

a)  $-92,67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

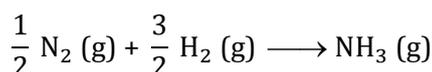
b)  $-46,34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

c)  $-185,34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

d)  $-307,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(O.Q.L. Murcia 2002)

La ecuación correspondiente a la formación de  $\text{NH}_3$  es:



Relacionando cantidad de sustancia y energía:

$$\frac{-4138,2 \text{ J}}{1 \text{ L N}_2} \frac{22,4 \text{ L N}_2}{1 \text{ mol N}_2} \frac{1 \text{ mol NH}_3}{2 \text{ mol N}_2} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -46,34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **b**.

5.56. Con la ley de Hess se puede:

a) Calcular entalpías de reacción.

b) Calcular entalpías de formación.

c) Calcular cantidades de calor en una reacción medidas a presión constante.

d) Todas son correctas.

(O.Q.L. Baleares 2002)

La ley de Hess o ley de aditividad de las entalpías dice que:

*“la variación de entalpía asociada a un proceso es la misma tanto si el proceso se realiza en un sola etapa o se realiza en varias etapas consecutivas”*

Dadas una serie de entalpías correspondientes a procesos que puedan formar un ciclo, conocidas todas menos una, la combinación de estas entalpías en el orden adecuado permite obtener la entalpía desconocida.

a-b) Verdadero. Las entalpías de formación, lo mismo que las de combustión, son un caso particular de las entalpías de reacción.

c) Verdadero. La entalpía se define como el calor intercambiado medido a presión constante.

La respuesta correcta es la **d**.

5.57. Sobre la entalpía se puede afirmar que

- a) Es una función de estado.
- b) Su variación determina el calor de reacción a presión constante.
- c) Mide la irreversibilidad de un proceso.
- d) Si disminuye el proceso es espontáneo.

(O.Q.L. Asturias 2002)

a) **Verdadero.** La entalpía como el resto de las funciones termodinámicas es una función de estado.

b) **Verdadero.** La entalpía mide el calor intercambiado en un proceso a presión constante.

c) Falso. La entalpía no tiene nada que ver con la irreversibilidad de un proceso.

d) Falso. La espontaneidad de un proceso se determina con el valor de  $\Delta G$  del mismo. En un proceso espontáneo  $\Delta G < 0$ . Este valor se calcula mediante la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Un proceso que se caracterice por tener:

- $\Delta H > 0$ , es decir, se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S > 0$  aumenta el desorden

es un proceso que es espontáneo solo a temperatura altas, a las que se cumple que  $\Delta H - T\Delta S < 0$ .

Son correctas las respuestas **a** y **b**.

5.58. Señale la afirmación correcta:

- a) El trabajo es una función de estado.
- b) A 25°C el vapor de agua es el estado estándar de esta sustancia.
- c) Una reacción en la que  $\Delta H$  es negativo es espontánea.
- d) El calor estándar de formación del  $O_2(g)$  es cero.
- e) La termodinámica puede predecir la velocidad a la que el  $O_2(g)$  y el  $H_2(g)$  reaccionan en condiciones normales.

(O.Q.N. Tarazona 2003) (O.Q.L. Cádiz 2008)

a) Falso. De acuerdo con la 1ª ley de la Termodinámica,  $\Delta E = Q + W$ , tanto el calor como el trabajo no son funciones de estado.

b) Falso. A la temperatura de 25°C el estado de agregación del agua es líquido.

c) Falso. La espontaneidad de un proceso se determina con el valor de  $\Delta G$  del mismo. En un proceso espontáneo  $\Delta G < 0$ . Este valor se calcula mediante la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Como se observa, el valor de  $\Delta H$  no es suficiente para determinar el signo de  $\Delta G$ , preciso conocer el valor de  $\Delta S$  y la temperatura.

d) **Verdadero.** Por convenio, las entalpías de formación de los elementos en su forma más estable en condiciones estándar son nulas.

e) Falso. Una limitación de la termodinámica es que la variable tiempo no aparece en ninguna de sus ecuaciones. Es la cinética química la que se ocupa de estudiar la velocidad con la que transcurre una reacción.

La respuesta correcta es la **d**.

5.59. ¿Para cuál de los siguientes procesos  $\Delta H$  y  $\Delta G$  deben ser más semejantes?

- a)  $2 \text{Al} (s) + \text{Fe}_2\text{O}_3 (s) \longrightarrow 2 \text{Fe} (s) + \text{Al}_2\text{O}_3 (s)$   
 b)  $2 \text{Na} (s) + 2 \text{H}_2\text{O} (l) \longrightarrow 2 \text{NaOH} (aq) + \text{H}_2 (g)$   
 c)  $2 \text{NO}_2 (g) \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_4 (g)$   
 d)  $2 \text{H}_2 (g) + \text{O}_2 (g) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (g)$   
 e)  $\text{CaCO}_3 (s) \longrightarrow \text{CaO} (s) + \text{CO}_2 (g)$

(O.Q.N. Tarazona 2003) (O.Q.L. Murcia 2002) (O.Q.L. Murcia 2005)

La relación entre los valores de  $\Delta G$  y  $\Delta H$  de un proceso viene dada por la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Para que se cumpla la condición de que  $\Delta G \approx \Delta H$  es preciso que el valor del término  $T\Delta S$  sea lo más pequeño posible. Para que eso ocurra es necesario que exista el menor cambio posible dentro del grado de desorden de un sistema,  $\Delta S$ .

El proceso de aluminotermia representado por la ecuación química del apartado a) es el que más se ajusta a la condición propuesta, ya que todas las sustancias, tanto reactivos como productos, son sólidas. Además, existe el mismo número de moles en reactivos y productos lo cual lleva a que esa diferencia de entropía sea aún menor.

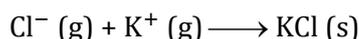
La respuesta correcta es la **a**.

5.60. El calor de disolución del KCl es  $17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y la suma de los calores de hidratación de un mol de iones cloro y un mol de iones potasio, ambos en estado gaseoso es  $-698 \text{ kJ}$ . La energía de red del KCl del retículo cristalino es:

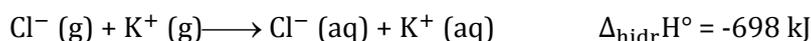
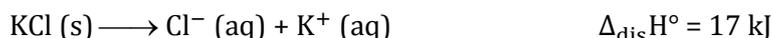
- a)  $-715 \text{ kJ}$   
 b)  $-681 \text{ kJ}$   
 c)  $715 \text{ kJ}$   
 d)  $-332 \text{ kJ}$   
 e)  $681 \text{ kJ}$

(O.Q.N. Tarazona 2003) (O.Q.L. Madrid 2004)

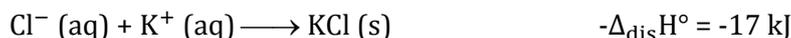
Se trata de determinar la variación de entalpía asociada al proceso:



Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a los datos del problema son:



De acuerdo con la ley de Hess se pueden reescribir las ecuaciones de la siguiente forma:

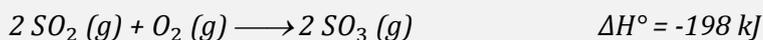
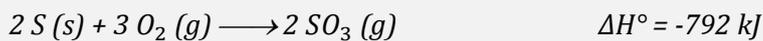


Sumando las ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **a**.

5.61. Sabiendo que:



¿Cuál será el valor de la entalpía estándar de formación del dióxido de azufre?

a)  $-594 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

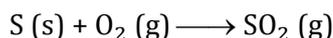
b)  $-297 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

c)  $-990 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

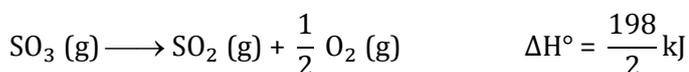
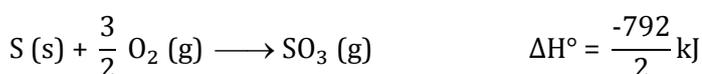
d)  $-126 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(O.Q.L. Murcia 2003)

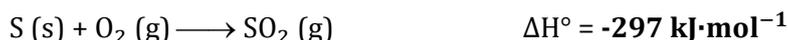
La ecuación correspondiente a la formación de  $SO_2$  es:



De acuerdo con la ley de Hess las ecuaciones termoquímicas de los datos se pueden reescribir de la siguiente forma:



Sumando las ecuaciones se obtiene:

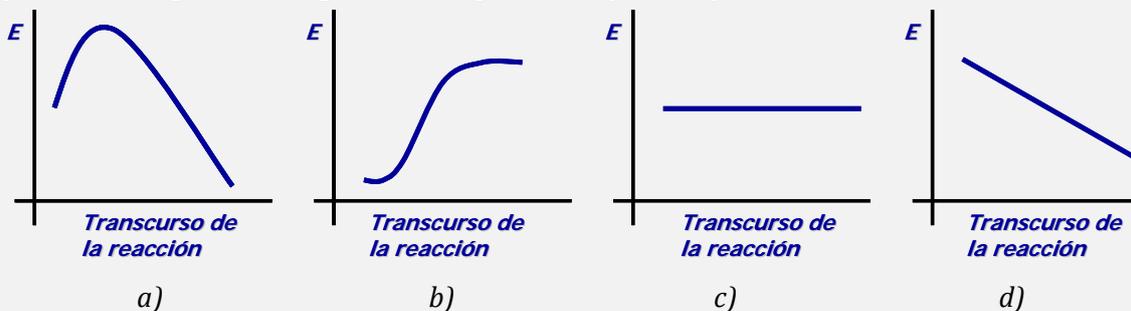


La respuesta correcta es la **b**.

5.62. Para el proceso endotérmico:



¿Cuál de los siguientes diagramas energéticos se ajusta al proceso?

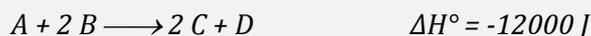


(O.Q.L. Murcia 2003)

Se trata de un proceso en que se rompen enlaces y para ello hay que comunicar energía, por tanto es proceso endotérmico. El contenido energético de los productos es superior al de los reactivos y el diagrama energético que lo ilustra es el b.

La respuesta correcta es la **b**.

5.63. Dados los siguientes datos:  $\Delta_f H^\circ (A) = -10000 \text{ J/mol}$ ,  $\Delta_f H^\circ (C) = -15000 \text{ J/mol}$ ,  $\Delta_f H^\circ (D) = -2000 \text{ J/mol}$



Se puede calcular  $\Delta_f H^\circ (B)$  que vale:

- a)  $5000 \text{ J/mol}$
- b)  $2500 \text{ J/mol}$
- c)  $-5000 \text{ J/mol}$
- d)  $-17000 \text{ J/mol}$

(O.Q.L. Baleares 2003)

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum (v_i \cdot H_i^\circ)_{\text{productos}} - \sum (v_i \cdot H_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ = [2 \Delta_f H^\circ_{(C)} + \Delta_f H^\circ_{(D)}] - [2 \Delta_f H^\circ_{(B)} + \Delta_f H^\circ_{(A)}]$$

$$-12000 \text{ J} = 2 \text{ mol C} \frac{-15000 \text{ J}}{\text{mol C}} + 1 \text{ mol D} \frac{-2000 \text{ J}}{\text{mol D}} - 2 \Delta_f H^\circ_{(B)} - 1 \text{ mol A} \frac{-10000 \text{ J}}{\text{mol A}}$$

Se obtiene,  $\Delta_f H^\circ_{(B)} = -5000 \text{ J/mol}$ .

La respuesta correcta es la **c**.

5.64. Las siguientes magnitudes son función de estado:

- a)  $p, V, T$
- b)  $H, U, S$
- c)  $T, H, U$
- d) Todas son correctas

(O.Q.L. Baleares 2003)

Funciones de estado son aquellas magnitudes en las que en un determinado proceso no interesa solo interesa sus valores final e inicial sin interesar la evolución del valor de la magnitud a lo largo del proceso.

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad \Delta H = H_2 - H_1 \quad \Delta S = S_2 - S_1 \quad \Delta G = G_2 - G_1$$

Las funciones termodinámicas:  $U, H, S$  y  $G$  son funciones de estado.

Las variables de estado son  $p, V$  y  $T$  y su valor determina el estado de un sistema.

La respuesta correcta es la **b**.

5.65. De las siguientes afirmaciones:

- 1) En un proceso espontáneo la entalpía puede disminuir.
- 2) En un proceso espontáneo la entropía puede aumentar.
- 3) En todos los procesos espontáneos la energía libre de Gibbs aumenta.

- a) Solo es verdadera la primera.
- b) La primera y la segunda son verdaderas.
- c) La primera y la tercera son verdaderas.
- d) La segunda y la tercera son verdaderas.

(O.Q.L. Baleares 2003)

La espontaneidad de un proceso viene determinada por el valor de  $\Delta G$  que a su vez depende de los valores de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  de acuerdo con la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

- 1) Verdadero. En un proceso espontáneo,  $\Delta G < 0$ , por tanto, es posible que  $\Delta H < 0$ .
- 2) Verdadero. En un proceso espontáneo,  $\Delta G < 0$ , por tanto, es posible que  $\Delta S > 0$  siempre que  $\Delta H < 0$ .
- 3) Falso. En un proceso espontáneo,  $\Delta G < 0$ .

La respuesta correcta es la **b**.

5.66. Un proceso que se produce con desprendimiento de calor y disminución del desorden termodinámico es:

- a) Espontáneo siempre.
- b) Nunca espontáneo.
- c) Espontáneo a bajas temperaturas.
- d) Espontáneo a altas temperaturas.

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

El criterio de espontaneidad de un proceso se discute de acuerdo con el valor de  $\Delta G$ . Éste se calcula mediante la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad \longrightarrow \quad \text{proceso espontáneo}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0 \quad \longrightarrow \quad \text{proceso no espontáneo}$$

Si  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$ , entonces el valor de  $\Delta G$  depende de cuál de los términos  $|\Delta H|$  o  $|T\Delta S|$  sea mayor, es decir depende de cuál sea el valor de T.

- A temperaturas altas:  $|\Delta H| < |T\Delta S|$  y entonces  $\Delta G > 0$  y la reacción es no espontánea.
- A temperaturas bajas:  $|\Delta H| > |T\Delta S|$  y entonces  $\Delta G < 0$  y la reacción es espontánea.

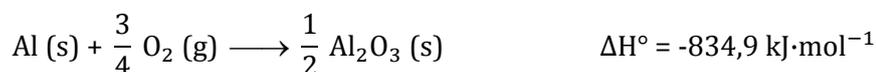
La respuesta correcta es la **d**.

5.67. La entalpía estándar de combustión del Al (s) es de -834,9 kJ por mol de Al. Si reacciona Al con  $O_2$ , ¿en qué circunstancias se desprenderán 1045 kJ?

- a) Cuando se forman 1,252 moles de  $Al_2O_3$ .
- b) Cuando se forman 0,626 moles de  $Al_2O_3$ .
- c) Cuando reaccionan 0,299 moles de Al.
- d) Cuando reaccionan 0,626 moles de Al.

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

La ecuación termoquímica correspondiente a la reacción entre  $O_2$  y Al es:



Las respuestas c) y d) son falsas, ya que la cantidad de calor desprendida, 1045 kJ, es mayor que la correspondiente a cuando reacciona 1 mol de Al.

Relacionando calor y  $Al_2O_3$ :

$$-1045 \text{ kJ} \frac{0,5 \text{ mol } Al_2O_3}{-834,9 \text{ kJ}} = \mathbf{0,626 \text{ mol } Al_2O_3}$$

La respuesta correcta es la **b**.

5.68. A 291 K, las entalpías de formación del amoníaco en los estados gaseosos y líquidos son, respectivamente:  $-46,05$  y  $-67,27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . A partir de estos datos, se puede afirmar que la entalpía de vaporización del amoníaco es:

a)  $-113,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

b)  $6,67 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$

c)  $-1,25 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$

d)  $1,25 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$

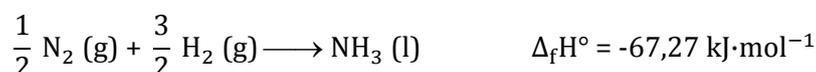
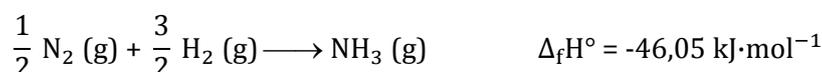
(Masas atómicas:  $N = 14$ ;  $H = 1$ )

(O.Q.L. Madrid 2003) (O.Q.L. La Rioja 2004) (O.Q.L. La Rioja 2006)

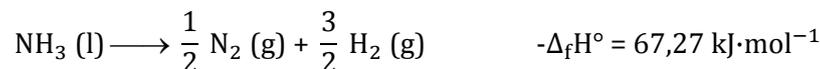
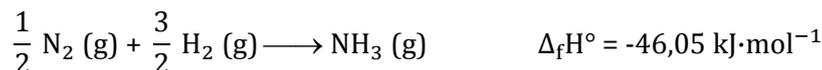
La ecuación química correspondiente a la vaporización de  $\text{NH}_3$  es:



Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a la formación de  $\text{NH}_3$  gas y líquido son, respectivamente:



De acuerdo con la ley de Hess, las ecuaciones anteriores se pueden reescribir como:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



Cambiando las unidades:

$$\frac{21,22 \text{ kJ}}{1 \text{ mol NH}_3} \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17 \text{ g NH}_3} = 1,25 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **d**.

5.69. ¿De cuál de los siguientes hidrocarburos se obtiene más calor en la combustión completa de 1 L de los mismos en condiciones idénticas?

a) Metano

b) Etano

c) Propano

d) Butano

e) Todos igual

(O.Q.N. Valencia de D. Juan 2004)

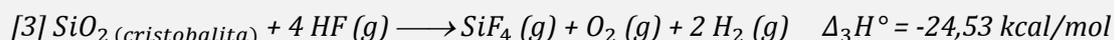
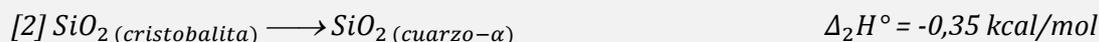
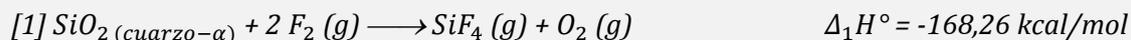
El calor de combustión de un hidrocarburo aumenta a medida que aumenta el número de carbonos que posee. Por este motivo, el butano,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , es el que tiene mayor calor de combustión.

Los cuatro hidrocarburos propuestos son gases en condiciones estándar, por tanto, 1 L de cada uno de ellos está integrado por el mismo número de moles de sustancia.

Por ambas razones, se desprende más calor cuando se quema 1 L de butano.

La respuesta correcta es la **c**.

5.70. Según los siguientes datos, ¿qué valor tiene  $\Delta_f H^\circ$  del HF (g)?



a) +360,2 kcal/mol

b) -1,5 kJ/mol

c) -1505,6 J/mol

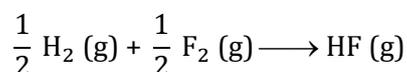
d) -3602 cal/mol

e) -36,02 kcal/mol

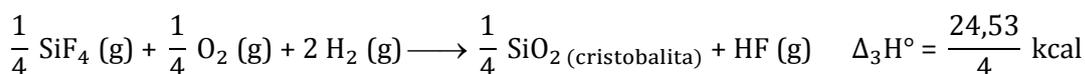
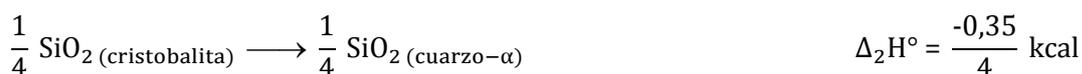
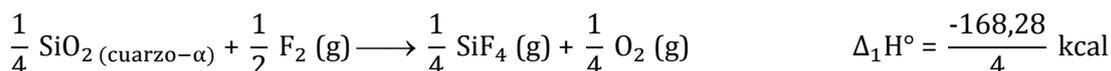
(Dato. 1 J = 0,24 cal)

(O.Q.N. Valencia de D. Juan 2004)

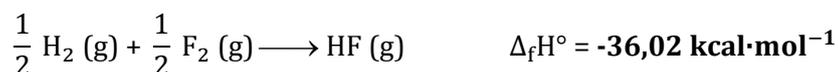
Se trata de determinar la variación de entalpía asociada al proceso:



De acuerdo con la ley de Hess se pueden reescribir las ecuaciones de la siguiente forma:



Sumando las ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **e**.

5.71. ¿Cuál de los siguientes hidrocarburos es el mejor combustible de un motor de combustión interna?

a) Ciclooctano

b) Octano

c) 3-Etilhexano

d) 2,2-Dimetilhexano

e) 2,2,4-Trimetilpentano

(O.Q.N. Valencia de D. Juan 2004)

Los hidrocarburos que contienen entre C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> son los principales componentes de la gasolina. No obstante, todos no arden igual, ya que algunos al arder producen explosiones.

El 2,2,4-trimetilpentano, el más ramificado, es el que mejor arde, por lo que es un excelente combustible para motores de combustión interna (se le asigna un índice de octano de 100). El peor de los tres, ya que arde con más explosiones, es el heptano (índice de octano 0).

La respuesta correcta es la **e**.

5.72. La energía interna molar de un gas ideal viene dada por la expresión

$$U = (a - T) R - a \ln (a - T) + b$$

donde  $a$  y  $b$  son dos constantes y  $R$  la constante de los gases.

¿Cuál es la  $C_{p,m}$  del gas?

- a)  $a/(a - T)$
- b)  $a/(a - T) + (a - T)$
- c)  $a/(a - T) - R$
- d)  $\ln (a/(a - T))$
- e)  $a/(a - T) - T$

(O.Q.N. Valencia de D. Juan 2004)

Para un mol de un gas ideal se cumple que:

$$U = H - RT$$

Derivando respecto a  $T$ :

$$\frac{dU}{dT} = \frac{dH}{dT} - R$$

donde se definen las capacidades caloríficas a volumen y presión constante como:

$$\left. \begin{array}{l} C_v = \frac{dU}{dT} \\ C_p = \frac{dH}{dT} \end{array} \right\} \longrightarrow \text{la relación entre ambas es, } C_p - C_v = R \text{ (relación de Mayer)}$$

Derivando la expresión de  $U$ :

$$C_v = \frac{d}{dT} [(a - T) R - a \ln(a - T) + b] = -R + \frac{a}{a - T}$$

Sustituyendo en la expresión que relaciona a  $C_p$  y  $C_v$ :

$$C_p = R - \left[ -R + \frac{a}{a - T} \right] = \frac{a}{a - T}$$

La respuesta correcta es la **a**.

5.73. Dada la siguiente ecuación termodinámica:



señale la respuesta incorrecta:

- a) Es una reacción exotérmica.
- b) En la formación de 180 g de agua se desprenden 4836 kJ.
- c) Es un proceso acompañado de una disminución de entropía.
- d) La entalpía de formación del agua gas, en condiciones estándar, es -241,8 kJ/mol.

(Masas.  $H = 1$ ;  $O = 16$ )

(O.Q.L. Murcia 2004)

a) Verdadero. De acuerdo con el signo menos de la entalpía de la reacción se trata de un proceso exotérmico en el que se desprende energía.

b) **Falso**. Relacionando cantidad de materia y entalpía:

$$180 \text{ g H}_2\text{O} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \frac{-483,6 \text{ kJ}}{2 \text{ mol H}_2\text{O}} = \mathbf{-2418 \text{ kJ}}$$

c) Verdadero. Todas las especies son gaseosas y además existen más moles en reactivos que en productos, por tanto, la variación de entropía del proceso,  $\Delta_r S^\circ$ , es:

$$\Delta_r S^\circ = 2 S_{\text{H}_2\text{O}}^\circ(\text{g}) - (2 S_{\text{H}_2}^\circ(\text{g}) + S_{\text{O}_2}^\circ(\text{g})) < 0$$

Consultando la bibliografía:

$$\Delta_r S^\circ = 2 (188,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}) - [2 (130,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}) + 205 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}] = -88,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

d) Verdadero. Relacionando cantidad de materia y entalpía:

$$\frac{-483,6 \text{ kJ}}{2 \text{ mol H}_2\text{O}} = -241,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

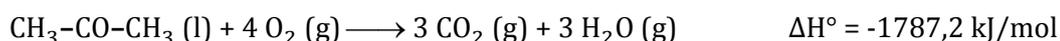
La respuesta correcta es la **b**.

5.74. La entalpía de combustión de la acetona (propanona) es  $-1787,2 \text{ kJ/mol}$  ¿Cuánta energía se ha desprendido cuando se hayan recogido 13,44 litros de  $\text{CO}_2$ , medido en c.n., en la combustión de la misma?

- a) 536,16 kJ
- b) 1072,32 kJ
- c) 357,44 kJ
- d) 1787,2 kJ

(O.Q.L. Murcia 2004)

La ecuación termoquímica correspondiente a la combustión de la acetona es:



Relacionando cantidad de sustancia y entalpía:

$$13,44 \text{ L CO}_2 \frac{1 \text{ mol CO}_2}{22,4 \text{ L CO}_2} \frac{-1787,2 \text{ kJ}}{3 \text{ mol CO}_2} = \mathbf{-357,44 \text{ kJ}}$$

La respuesta correcta es la **c**.

5.75. La variación de entalpía de un sistema se define como:

- a) El calor intercambiado por un sistema a volumen constante.
- b) El calor intercambiado por un sistema a presión constante.
- c) El calor intercambiado por un sistema.
- d) La energía interna de un sistema.

(O.Q.L. Murcia 2004)

Por definición, la variación de entalpía de un sistema es el calor intercambiado con el entorno, medido a presión constante.

La respuesta correcta es la **b**.

5.76. En un sistema que reacciona exotérmicamente:

- a) La variación de entalpía es positiva.
- b) El calor desprendido siempre coincide con la variación de entalpía.
- c) Si la reacción es a volumen constante, el calor desprendido es igual a la variación de energía interna.
- d) Si la reacción es a presión constante, el calor desprendido es igual a la variación de energía interna.

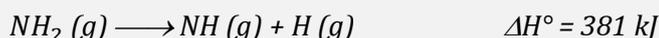
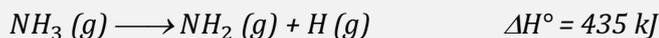
(O.Q.L. Baleares 2004)

a) Falso. En un proceso exotérmico se desprende calor y  $\Delta H < 0$ .

- b) Falso. La variación de entalpía,  $\Delta H$ , es el calor desprendido medido a presión constante.
- c) **Verdadero**. La variación de energía interna,  $\Delta U$ , es el calor desprendido medido a volumen constante.
- d) Falso. De acuerdo con lo propuesto en el apartado anterior.

La respuesta correcta es la **c**.

5.77. A partir de los siguientes datos:



Se puede deducir que la energía media de enlace para el enlace N-H es:

- a) 360 kJ  
 b) 381 kJ  
 c) 435 kJ  
 d) 392 kJ

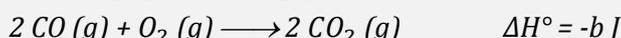
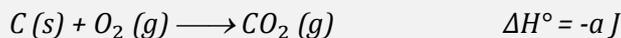
(O.Q.L. Madrid 2004) (O.Q.L. La Rioja 2006)

La energía media de un enlace se define como el valor promedio de las energías dadas:

$$\Delta H^\circ = \frac{(-435 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) + (-381 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) + (-360 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})}{3} = -392 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **d**.

5.78. Para las siguientes reacciones:

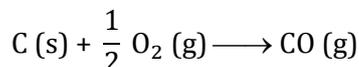


¿Cuál de las siguientes respuestas representa la entalpía de formación del monóxido de carbono?

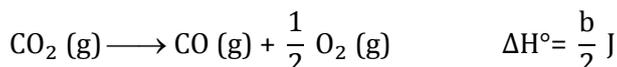
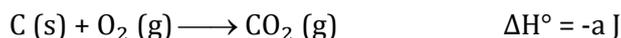
- a)  $2a-b$   
 b)  $(b-2a)/2$   
 c)  $b-2a$   
 d)  $(2a-b)/2$

(O.Q.L. Madrid 2004)

La ecuación química correspondiente a la formación de CO es:



De acuerdo con la ley de Hess, las ecuaciones correspondientes a los datos se pueden reescribir como:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **b**.

5.79. Al hacer reaccionar amoníaco y oxígeno se obtienen monóxido de nitrógeno y agua. Se sabe que los calores de formación estándar del amoníaco, monóxido de nitrógeno y agua son, respectivamente: -46; 90 y -242 kJ/mol. Con estos datos, el calor de reacción estándar referido a un mol de amoníaco según este proceso, será:

- a) -454 kJ/mol  
 b) +454 kJ/mol  
 c) -227 kJ/mol  
 d) +227 kJ/mol

(O.Q.L. Madrid 2004) (O.Q.L. Madrid 2007)

La ecuación química correspondiente a la reacción entre  $\text{NH}_3$  y  $\text{O}_2$  es:



De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción:

$$\Delta H^\circ = \Sigma(v_i \cdot H_i^\circ)_{\text{productos}} - \Sigma(v_i \cdot H_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ = [4 \Delta_f H^\circ(\text{NO}) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [4 \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) + 5 \Delta_f H^\circ(\text{O}_2)]$$

$$\Delta H^\circ = 4 \text{ mol NO} \frac{90 \text{ kJ}}{\text{mol NO}} + 6 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-242 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} - 4 \text{ mol NH}_3 \frac{-46 \text{ kJ}}{\text{mol NH}_3} = -908 \text{ kJ}$$

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del  $\text{O}_2$  (g), ya que por convenio, las entalpías de formación de los elementos en su forma más estable en condiciones estándar son nulas.

El calor referido a 1 mol de  $\text{NH}_3$  es:

$$\Delta H^\circ = \frac{-908 \text{ kJ}}{4 \text{ mol NH}_3} = \mathbf{-227 \text{ kJ/mol}}$$

La respuesta correcta es la c.

5.80. Indique cuál de las siguientes reacciones se produce con un cambio de entropía positivo:

- a)  $\text{Zn} (\text{s}) + 2 \text{HCl} (\text{aq}) \longrightarrow \text{ZnCl}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2 (\text{g})$   
 b)  $\text{O} (\text{g}) + \text{O} (\text{g}) \longrightarrow \text{O}_2 (\text{g})$   
 c)  $\text{Ba}^{2+} (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq}) \longrightarrow \text{BaSO}_4 (\text{s})$   
 d)  $\text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{CaCO}_3 (\text{s})$

(O.Q.L. Madrid 2004)

El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ (\text{gas}) > S^\circ (\text{líquido}) > S^\circ (\text{sólido})$$

La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

$$\Delta_r S^\circ = \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{productos}} - \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

a) **Verdadero**. Ya que, al existir gases en productos y sólidos reactivos se cumple que:

$$\Delta_r S^\circ > 0 \quad \longrightarrow \quad \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{productos}} > \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

b) Falso. Ya que, aunque todas las especies son gaseosas, hay menos moles en productos que en reactivos. Se cumple que:

$$\Delta_r S^\circ < 0 \quad \longrightarrow \quad \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{productos}} < \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

c) Falso. Ya que, hay menos moles en productos que en reactivos y además hay sólidos en productos y no reactivos. Se cumple que:

$$\Delta_r S^\circ < 0 \quad \longrightarrow \quad \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{productos}} < \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

d) Falso. Ya que, hay menos moles en productos que en reactivos y además hay sólidos en productos y gases en reactivos. Se cumple que:

$$\Delta_r S^\circ < 0 \quad \longrightarrow \quad \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{productos}} < \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

La respuesta correcta es la **a**.

5.81. ¿Cuál de estas afirmaciones no es correcta?

- a) La evaporación de un líquido aumenta con la temperatura
- b) La evaporación de un líquido aumenta al disminuir las fuerzas intermoleculares
- c) La conversión de un gas a líquido se denomina condensación
- d) La evaporación de un líquido disminuye al aumentar el área superficial

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2004) (O.Q.L. Castilla-La Mancha 2005)

a) Verdadero. El aumento de la temperatura se debe a que aumenta el aporte de energía con lo que también aumenta la cantidad de líquido que se evapora.

b) Verdadero. Las fuerzas intermoleculares son las responsables de que una sustancia que posee enlace covalente se mantenga en estado líquido, si la intensidad de éstas disminuye aumenta la cantidad de líquido que se evapora.

c) Verdadero. La condensación es el cambio de estado de gas a líquido.

d) **Falso**. Si aumenta el área de transferencia de energía líquido-vapor, aumenta la cantidad de líquido que se evapora.

La respuesta correcta es la **d**.

5.82. Razona en qué situaciones podrían ser espontáneos los procesos cuyas variaciones correspondientes a sus términos entálpicos o entrópicos son las siguientes:

i)  $\Delta H > 0$ ;  $\Delta S > 0$

ii)  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$

iii)  $\Delta H < 0$ ;  $\Delta S > 0$

iv)  $\Delta H > 0$ ;  $\Delta S < 0$

a) i) a T altas; ii) a T bajas; iii) siempre espontánea; iv) nunca.

b) i) a T bajas; ii) a T altas; iii) siempre espontánea; iv) nunca.

c) i) a T altas; ii) a T bajas; iii) nunca; iv) siempre espontánea.

d) i) a T bajas; ii) a T bajas; iii) siempre espontánea; iv) nunca.

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

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía libre de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

que en un proceso espontáneo  $\Delta G < 0$ .

i) Un proceso que se caracteriza por tener:

- $\Delta H > 0$  se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S > 0$  aumenta el desorden

Se trata de un proceso que es **espontáneo solo a temperatura altas**, a las que se cumple que  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ .

ii) Un proceso que se caracteriza por tener:

- $\Delta H < 0$  se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S < 0$  disminuye el desorden

Se trata de un proceso que es **espontáneo solo a temperatura bajas**, a las que se cumple que  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ .

iii) Un proceso que se caracteriza por tener:

- $\Delta H < 0$  se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S > 0$  aumenta el desorden

Se trata de un proceso que es **espontáneo a cualquier temperatura**, ya que siempre se cumple que  $(\Delta H - T\Delta S) < 0$

iv) Un proceso que se caracteriza por tener:

- $\Delta H > 0$  se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S < 0$  disminuye el desorden

Se trata de un proceso que **nunca es espontáneo**, ya que siempre se cumple que  $(\Delta H - T\Delta S) > 0$

La respuesta correcta es la **a**.

5.83. Un líquido tiene un calor de vaporización molar de 22,7 kJ/mol y su punto de ebullición normal es 459 K. ¿Cuál es la presión de vapor, en mmHg, a 70°C?

- a) 102
- b) 7,48
- c) 56,8
- d) 742
- e) 580

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Luarca 2005)

La ecuación de *Clausius-Clapeyron* relaciona la presión de vapor de un líquido con la temperatura:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Teniendo en cuenta que un líquido hierve ( $T_1 = T_{\text{eb}}$ ) cuando su presión de vapor se iguala a la presión atmosférica ( $p_1 = 1 \text{ atm}$ ), la expresión anterior queda como:

$$\ln p_2 = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left[ \frac{1}{T_{\text{eb}}} - \frac{1}{T_2} \right] + \ln p_1$$

Sustituyendo:

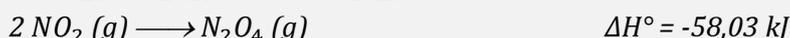
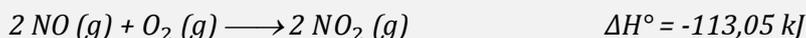
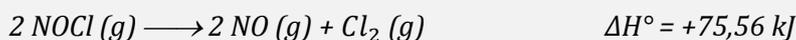
$$\ln p_2 = \frac{22,7}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left[ \frac{1}{459} - \frac{1}{(273+70)} \right] \longrightarrow p_2 = 0,134 \text{ atm}$$

Cambiando unidades:

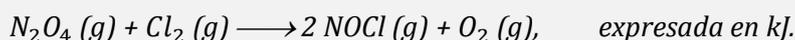
$$0,134 \text{ atm} \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = \mathbf{102 \text{ mmHg}}$$

La respuesta correcta es la **a**.

5.84. A partir de los siguientes valores de entalpías estándar de reacción:



Calcule  $\Delta H^\circ$  de la reacción:



a) +246,65

b) -95,52

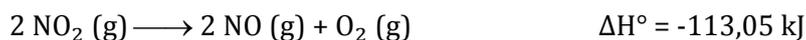
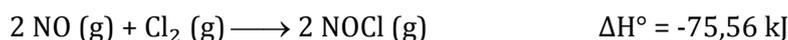
c) -246,65

d) +95,52

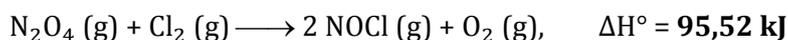
e) Ninguno de estos valores.

(O.Q.N. Luarca 2005)

De acuerdo con la ley de Hess se pueden reescribir las ecuaciones de la siguiente forma:



Sumando las ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **d**.

5.85. La combustión de 90,0 g de ácido oxálico  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  (s), en una bomba calorimétrica cuya capacidad calorífica es 4,60 kJ/°C, produce un aumento de la temperatura desde 25,0°C hasta 79,6°C. El calor de combustión del ácido oxálico es:

a) -21,2 kJ/mol

b) -54,6 kJ/mol

c) -126 kJ/mol

d) -211 kJ/mol

e) -251 kJ/mol

(O.Q.N. Luarca 2005)

Suponiendo que la bomba calorimétrica es un sistema aislado en el que no entra ni sale calor,  $Q_{\text{sistema}} = 0$ :

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{bomba}} + Q_{\text{comb}} = 0$$

donde:

$Q_{\text{bomba}}$  = calor absorbido por la bomba para aumentar la temperatura,

$Q_{\text{comb}}$  = calor cedido por en la combustión del  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = -k \cdot \Delta T$

Sustituyendo:

$$Q_{\text{comb}} = -4,60 \frac{\text{kJ}}{^{\circ}\text{C}} (79,6 - 25)^{\circ}\text{C} = -251,2 \text{ kJ}$$

En una bomba calorimétrica se mide el calor intercambiado a volumen constante,  $\Delta E$  y aquí se pide la entalpía, el calor medido a presión constante. La relación entre ambas funciones termodinámicas viene dada por la expresión:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

No obstante, hay que hacer constar que el término  $\Delta nRT$  (trabajo) es muy pequeño comparado con el término  $\Delta H$  (calor) motivo por el cual se suele considerar que  $\Delta H \approx \Delta E$ .

Relacionando la masa de sustancia con la entalpía se tiene:

$$90 \text{ g C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_2\text{O}_4}{90 \text{ g C}_2\text{H}_2\text{O}_4} \frac{-251,2 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_2\text{O}_4} = \mathbf{-251,2 \text{ kJ}}$$

La respuesta correcta es la **e**.

5.86. Calcule la temperatura a la que  $K_{eq}$  para una reacción es  $1,04 \cdot 10^3$  y los valores de  $\Delta H^{\circ} = -83,2 \text{ kJ/mol}$  y  $\Delta S^{\circ} = -246 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ .

a) 0,274 K

b) 307 K

c) 0,307 K

d) 274 K

e) No puede determinarse sin  $\Delta G^{\circ}$ .

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Luarca 2005)

La relación entre los valores de  $\Delta G$  y  $\Delta H$  de un proceso viene dada por la expresión:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

Por otra parte en el equilibrio se cumple que:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p$$

De ambas expresiones se obtiene que:

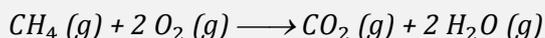
$$T = \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ} - R \ln K_p}$$

Sustituyendo:

$$T = \frac{-83,2 \text{ kJ} \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}}}{-246 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} - 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \ln (1,04 \cdot 10^3)} = \mathbf{273,9 \text{ K}}$$

La respuesta correcta es la **d**.

5.87. A partir de las energías de enlace, C=O (707), O=O (498), H-O (464) y C-H (414) en kJ/mol, calcule  $\Delta H^\circ$  (kJ/mol) para la siguiente reacción:



- a) +618
- b) +259
- c) -519
- d) -618
- e) -259

(O.Q.N. Luarca 2005) (O.Q.L. Baleares 2009)

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum(v_i \cdot E_i)_{\text{enlaces formados}} - \sum(v_i \cdot E_i)_{\text{enlaces rotos}}$$

En la reacción propuesta se forman 2 moles de enlaces C=O y 4 moles de enlaces O-H, mientras que se rompen 2 moles de enlaces O=O y 4 moles de enlaces C-H.

Considerando que la energía de enlace es energía desprendida en la formación de un mol de enlaces (negativa), la variación de entalpía asociada a la reacción de combustión del metano es:

$$\Delta H^\circ = [4 \cdot E_{\text{O-H}} + 2 E_{\text{C=O}}] - [2 E_{\text{O=O}} + 4 E_{\text{C-H}}]$$

$$\Delta H^\circ = [4 (-464 \text{ kJ}) + 2 (-707 \text{ kJ})] - [2 (-498 \text{ kJ}) + 4 (-414 \text{ kJ})] = \mathbf{-618 \text{ kJ}}$$

La respuesta correcta es la **d**.

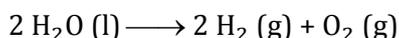
5.88. La entalpía estándar de formación del agua líquida es -285,8 kJ/mol. ¿Cuál es la energía necesaria expresada como cambio de entalpía estándar, para producir 3,5 L de oxígeno gas, medidos a 22,5°C y 0,60 atm, por electrólisis del agua?

- a) 24,8 kJ
- b) 49,5 kJ
- c) 58,0 kJ
- d) 89,3 kJ
- e) 138 kJ

(Dato.  $R = 0,082 \text{ atm L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Luarca 2005)

La ecuación química correspondiente a la electrólisis del agua es:



Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales se calcula el número de moles de  $\text{O}_2$ :

$$n = \frac{0,60 \text{ atm} \cdot 3,5 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (22,5 + 273) \text{ K}} = 0,087 \text{ mol O}_2$$

Relacionando moles y entalpía:

$$0,087 \text{ mol O}_2 \frac{2 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol O}_2} \frac{285,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = \mathbf{49,5 \text{ kJ}}$$

La respuesta correcta es la **b**.

5.89. Para una reacción química dada, se sabe que, a 25°C y 1 atm de presión,  $\Delta H^\circ = 20 \text{ kJ}$  y  $\Delta S^\circ = 80 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ . Bajo estas condiciones, la reacción es:

- a) Exotérmica y espontánea.
- b) Endotérmica y no espontánea.
- c) Exotérmica y no espontánea.
- d) Endotérmica y espontánea.

(O.Q.L. Murcia 2005)

El signo positivo de  $\Delta H^\circ$  indica que se trata de un proceso endotérmico.

El signo positivo de  $\Delta S^\circ$  indica que se trata de un proceso en el que aumenta el desorden.

El valor de las magnitudes anteriores hace que el valor de la temperatura sea el que decida la espontaneidad del proceso. Ésta se determina con el valor de  $\Delta G$  y éste se calcula mediante la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0 \longrightarrow \text{proceso no espontáneo}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \longrightarrow \text{proceso espontáneo}$$

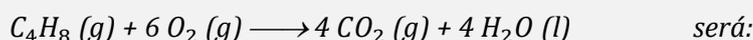
Sustituyendo:

$$\Delta G^\circ = 20 \text{ kJ} - (25+273) \text{ K} \frac{80 \text{ J}}{\text{K}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -3,84 \text{ kJ}$$

El signo negativo de  $\Delta G$  se trata de un proceso espontáneo a 25°C.

La respuesta correcta es la **d**.

5.90. Puesto que las entalpías de formación estándar de  $\text{CO}_2$  (g),  $\text{H}_2\text{O}$  (l) y  $\text{C}_4\text{H}_8$  (g) son -394, -286 y 16 kJ/mol, respectivamente, el calor de combustión de un mol de  $\text{C}_4\text{H}_8$  según el proceso:



- a) -2736 kJ
- b) -696 kJ
- c) +2736 kJ
- d) -2704 kJ

(O.Q.L. Murcia 2005)

De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción:

$$\Delta H^\circ = \Sigma(v_i \cdot H_i^\circ)_{\text{productos}} - \Sigma(v_i \cdot H_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [4 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 4 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_8) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{O}_2)] = \\ &= 4 \text{ mol CO}_2 \frac{-394 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} + 4 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-286 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} - 1 \text{ mol C}_4\text{H}_8 \frac{16 \text{ kJ}}{\text{mol C}_4\text{H}_8} = \mathbf{-2736 \text{ kJ}} \end{aligned}$$

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del  $\text{O}_2$  (g), ya que por convenio, las entalpías de formación de los elementos en su forma más estable en condiciones estándar son nulas.

La respuesta correcta es la **a**.

5.91. Si para una reacción dada  $\Delta H^\circ = -38,3 \text{ kJ}$  y  $\Delta S^\circ = -113 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ , puede decirse que se trata de una reacción:

- a) Espontánea a cualquier temperatura.
- b) No espontánea a cualquier temperatura.
- c) Espontánea a temperaturas menores de  $66^\circ\text{C}$ .
- d) Espontánea a temperaturas superiores a  $66^\circ\text{C}$ .

(O.Q.L. Murcia 2005)

El valor de las magnitudes  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  hace que el valor de la temperatura sea el que decida la espontaneidad del proceso. Ésta se determina con el valor de  $\Delta G^\circ$  y éste se calcula mediante la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0 \longrightarrow \text{proceso no espontáneo}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \longrightarrow \text{proceso espontáneo}$$

En el equilibrio se cumple que  $\Delta G = 0$ , por tanto:

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{-38,3 \text{ kJ}}{-113 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}} \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 339 \text{ K} \rightarrow \mathbf{66^\circ\text{C}}$$

La temperatura es la correspondiente al equilibrio. Si  $T < 66^\circ\text{C}$ , entonces,  $|\Delta H^\circ| < |T\Delta S^\circ|$  y el valor  $\Delta G^\circ < 0$  y la reacción es espontánea.

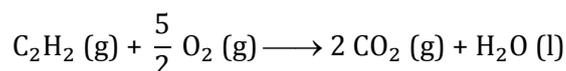
La respuesta correcta es la **c**.

5.92. La entalpía de combustión del acetileno es de  $-310,7 \text{ kcal/mol}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Determina la entalpía de formación del acetileno sabiendo que las entalpías de formación del dióxido de carbono y del agua son  $-94,1 \text{ kcal/mol}$  y  $-68,3 \text{ kcal/mol}$ , respectivamente.

- a)  $148,3 \text{ kcal/mol}$
- b)  $111,25 \text{ kcal/mol}$
- c)  $54,2 \text{ kcal/mol}$
- d)  $-148,3 \text{ kcal/mol}$

(O.Q.L. Baleares 2005)

La ecuación química correspondiente a la combustión del acetileno es:



De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum (v_i \cdot H_i^\circ)_{\text{productos}} - \sum (v_i \cdot H_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ = \left[ 2 \Delta_f H_{(\text{CO}_2)}^\circ + \Delta_f H_{(\text{H}_2\text{O})}^\circ \right] - \left[ \Delta_f H_{(\text{C}_2\text{H}_2)}^\circ + 2,5 \Delta_f H_{(\text{O}_2)}^\circ \right]$$

$$1 \text{ mol C}_2\text{H}_2 \frac{-310,7 \text{ kcal}}{\text{mol C}_2\text{H}_2} = 2 \text{ mol CO}_2 \frac{-94,1 \text{ kcal}}{\text{mol CO}_2} + 1 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-68,3 \text{ kcal}}{\text{mol H}_2\text{O}} - \Delta_f H_{(\text{C}_2\text{H}_2)}^\circ$$

Se obtiene,  $\Delta_f H_{(\text{C}_2\text{H}_2)}^\circ = \mathbf{54,2 \text{ kcal/mol}}$ .

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del  $\text{O}_2 (\text{g})$ , ya que por convenio, las entalpías de formación de los elementos en su forma más estable en condiciones estándar son nulas.

La respuesta correcta es la **c**.

5.93. La entalpía de formación del vapor de agua:

- Es mayor que la del agua líquida.
- Es menor que la del agua líquida.
- Es igual a la del agua líquida ya que esta magnitud no depende del estado de las sustancias.
- No se puede saber sin consultar las tablas de entalpías de formación.

(O.Q.L. Baleares 2005)

La ecuación correspondiente a la vaporización del H<sub>2</sub>O es:



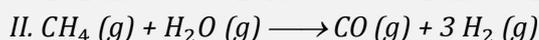
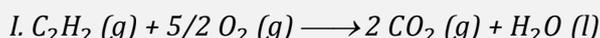
La variación de entalpía correspondiente a este cambio de estado es,  $\Delta H_{\text{vap}} > 0$ , ya que se trata de un proceso endotérmico en el que se rompen enlaces intermoleculares.

De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O (g)}}^\circ - \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O (l)}}^\circ > 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O (g)}}^\circ > \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O (l)}}^\circ$$

La respuesta correcta es la **a**.

5.94. Dadas las siguientes ecuaciones:



La energía térmica generada a presión constante, comparada con la energía térmica generada a volumen constante, es:

- Mayor en I y menor en II.
- Menor en I y mayor en II.
- Menor en I y menor en II.
- Mayor en I y mayor en II.

(Dato:  $\Delta H = \Delta E + RT\Delta n$ )

(O.Q.L. Castilla La Mancha 2005) (O.Q.L. Castilla La Mancha 2008)

▪ Reacción I:

$$RT\Delta n = 2 - (1 + 2,5) = -1,5 RT$$

▪ Reacción II:

$$RT\Delta n = (1 + 3) - (1 + 1) = 2 RT$$

Teniendo en cuenta que en ambos casos se trata de reacciones de combustión, y que en ellas  $\Delta E < 0$ , pero sin embargo en:

- la reacción I el término  $RT\Delta n < 0$ , por tanto el término  $\Delta H$  se hace menor
- la reacción II el término  $RT\Delta n > 0$ , por tanto el término  $\Delta H$  se hace mayor

La respuesta correcta es la **b**.

5.95. ¿Cuál es el calor de formación del etano sabiendo que los calores de disociación de los enlaces C-C (grafito), C-C, C-H, y H-H, valen, respectivamente, 715; 347; 416 y 436 kJ/mol?

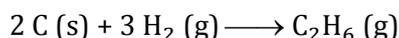
- 105 kJ/mol
- 105 kJ/mol
- 345 kJ/mol
- 345 kJ/mol

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

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum(v_i \cdot E_i)_{\text{enlaces formados}} - \sum(v_i \cdot E_i)_{\text{enlaces rotos}}$$

La ecuación química correspondiente a la reacción de formación del etano es:



En la reacción propuesta se forman 6 moles de enlaces C-H y 1 mol de enlaces C-C; mientras que se rompen 2 moles de enlaces C-C (grafito) y 3 moles de enlaces H-H.

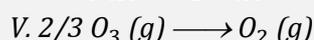
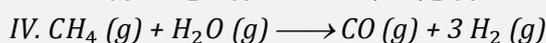
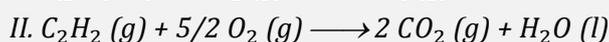
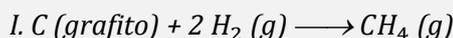
Considerando que la energía de enlace es energía desprendida en la formación de un mol de enlaces (negativa), la variación de entalpía asociada a la reacción es:

$$\Delta H^\circ = [6 E_{\text{C-H}} + 1 E_{\text{C-C}}] - [2 E_{\text{C-C (grafito)}} + 3 E_{\text{H-H}}] =$$

$$\Delta H^\circ = [6(-416 \text{ kJ}) + 1(-347 \text{ kJ})] - [2(-715 \text{ kJ}) + 3(-436 \text{ kJ})] = \mathbf{-105 \text{ kJ/mol}}$$

La respuesta correcta es la **b**.

5.96. En las siguientes ecuaciones:



¿Cuál de las siguientes afirmaciones es la correcta?

a) La ecuación IV corresponde a la formación de CO.

b) Las ecuaciones I, III y V son ecuaciones de formación.

c) Solo una ecuación es de formación.

d) Dos ecuaciones son de formación y una es de combustión.

(O.Q.L. Castilla La Mancha 2005) (O.Q.L. Castilla La Mancha 2008)

I. Es la ecuación correspondiente a la **reacción de formación** del metano.

II. Es la ecuación correspondiente a la **reacción de combustión** del acetileno.

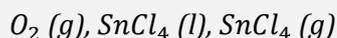
III. Es la ecuación correspondiente a la reacción de apagado de la cal.

IV. Es la ecuación correspondiente a la reacción de transformación del metano en hidrógeno.

V. Es la ecuación correspondiente a la reacción de transformación del ozono en oxígeno.

La respuesta correcta es la **c**.

5.97. Ordena de mayor a menor entropía las siguientes sustancias:



a)  $\text{O}_2 \text{ (g)} > \text{SnCl}_4 \text{ (l)} > \text{SnCl}_4 \text{ (g)}$

b)  $\text{SnCl}_4 \text{ (g)} > \text{O}_2 \text{ (g)} > \text{SnCl}_4 \text{ (l)}$

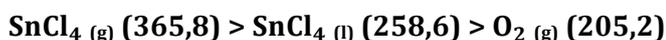
c)  $\text{O}_2 \text{ (g)} > \text{SnCl}_4 \text{ (g)} > \text{SnCl}_4 \text{ (l)}$

d)  $\text{SnCl}_4 \text{ (g)} > \text{SnCl}_4 \text{ (l)} > \text{O}_2 \text{ (g)}$

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

Las especies con mayor entropía molar a temperatura ambiente son aquellas que presenten estado gaseoso a dicha temperatura. De las propuestas, las que presentan dicho estado son  $O_2$  y  $SnCl_4$ . Sin embargo, teniendo en cuenta que la entropía es una magnitud extensiva, depende de la cantidad de sustancia, presentará mayor entropía la especie que tenga mayor masa molar,  $SnCl_4$ . Por este motivo, es mayor la entropía molar del  $SnCl_4$  (l), con una masa molar bastante mayor, que del  $O_2$  (g).

Consultando la bibliografía, los valores de  $S^\circ$  ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) son:



La respuesta correcta es la **d**.

5.98. En los siguientes sistemas:

- I. Una disolución de azúcar dentro de un vaso abierto
- II. Una cantidad de agua dentro de una olla a presión
- III. Una reacción de neutralización ácido-base en un calorímetro
- IV. Un vaso abierto conteniendo agua al que se añade un metal alcalino
- V. Una mezcla de hidrógeno y oxígeno dentro de una bomba calorimétrica

¿Cuál de las siguientes afirmaciones es correcta?

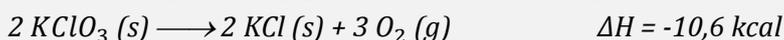
- a) Solo I es un sistema abierto.
- b) Ninguno de los sistemas es adiabático o aislado.
- c) Uno de los sistemas es cerrado.
- d) Tres son sistemas cerrados y dos abiertos.

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

- I y IV son sistemas abiertos ya que intercambian materia y energía con el entorno.
- II es un sistema cerrado ya que intercambia energía pero no materia con el entorno.
- III y V son sistemas aislados ya que no intercambian ni materia ni energía con el entorno.

La respuesta correcta es la **c**.

5.99. A elevada temperatura y presión constante es imposible invertir la siguiente reacción:



Por tanto  $\Delta S$  debe ser:

- a) Positivo
- b) Negativo
- c) Cero
- d)  $\Delta S > \Delta H$

(O.Q.L. Asturias 2005)

Si no se puede invertir la reacción es que se trata de un proceso espontáneo a esa temperatura, por tanto el valor de  $\Delta G < 0$ . Ésta se determina con el valor de  $\Delta G^\circ$  y éste se calcula mediante la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad \longrightarrow \quad \text{proceso espontáneo}$$

Si  $\Delta G < 0$  y  $\Delta H < 0$  para que se cumpla que a temperatura elevada  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ , entonces el valor de  $\Delta S > 0$ . Además se trata de un proceso en el que aumenta el desorden ya que se pasa una estructura sólida ordenada a otra menos ordenada gaseosa.

La respuesta correcta es la **a**.

5.100. De las siguientes afirmaciones, ¿cuál es cierta?

- a) En un proceso adiabático  $\Delta H$  siempre será igual a cero.
- b) El calor estándar de formación de un elemento es negativo.
- c)  $Q+W$  es una función de estado.
- d) Cualquier reacción con  $\Delta G > 0$  será muy lenta.

(O.Q.L. Asturias 2005)

a) Falso. En un proceso adiabático  $Q = 0$ . Si el proceso es a presión constante se tiene que  $\Delta H = Q_p$ , pero si se trata de un proceso a volumen constante entonces  $\Delta E = Q_v$

b) Falso. Por convenio, el calor de formación de un elemento en su forma más estable en condiciones estándar es cero.

c) **Verdadero**. De acuerdo con la 1ª ley de la Termodinámica,  $\Delta E = Q + W$ , aunque tanto el calor como el trabajo no son funciones de estado, la energía interna,  $E$ , sí lo es.

d) Falso. Una reacción con  $\Delta G > 0$  es una reacción no espontánea. La magnitud  $\Delta G$  no aporta ninguna información acerca de la velocidad con la que transcurre dicha reacción.

La respuesta correcta es la **c**.

5.101. Toda reacción química que transcurre espontáneamente lo hace:

- a) Con disminución de energía libre.
- b) Con un aumento de entropía del universo.
- c) Hasta que se agotan los reactivos.
- d) Hasta alcanzar el cero absoluto.

(O.Q.L. Asturias 2005)

En un proceso espontáneo a determinada temperatura se cumple que el valor de  $\Delta G < 0$ .

La respuesta correcta es la **a**.

5.102. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es falsa?

- a) En un proceso espontáneo la entropía del sistema puede disminuir.
- b) Un proceso espontáneo puede ser endotérmico.
- c) En un proceso espontáneo a presión y temperatura constante la energía solo aumenta cuando realiza trabajo a presión-volumen.
- d) En un proceso espontáneo la variación de la entropía del sistema puede ser nula.

(O.Q.L. Asturias 2005)

a) Verdadero. El valor de la energía libre de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

que en un proceso espontáneo  $\Delta G < 0$ .

Un proceso que se caracteriza por tener:

- $\Delta H < 0$ , es decir, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S < 0$  disminuye el desorden

Se trata de un proceso que es espontáneo solo a temperatura bajas, a las que se cumple que  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ .

b) Verdadero. Un proceso que se caracteriza por tener:

- $\Delta H > 0$ , es decir, se absorbe calor (endotérmico)

- $\Delta S > 0$  aumenta el desorden

Se trata de un proceso que es espontáneo solo a temperatura altas, a las que se cumple que  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ .

c) **Falso**. Se trata de una propuesta absurda.

d) Un proceso que se caracteriza por tener:

- $\Delta H < 0$ , es decir, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S = 0$

Se trata de un proceso que es espontáneo a cualquier temperatura, a la que se cumple que  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ .

La respuesta correcta es la **c**.

5.103. Calcula la variación de entalpía de vaporización para el  $\text{COCl}_2$  (g), a partir de los siguientes datos:

$$\begin{array}{ll} p_1 = 40 \text{ mmHg} & T_1 = -50,3^\circ\text{C} \\ p_2 = 100 \text{ mmHg} & T_2 = -35,6^\circ\text{C} \end{array}$$

- a)  $0,518 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 b)  $27,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 c)  $4,32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 d)  $0,928 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$(R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$$

(O.Q.L. Madrid 2005)

La ecuación de *Clausius-Clapeyron* relaciona la presión de vapor de un líquido con la temperatura:

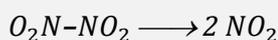
$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Sustituyendo:

$$\ln \frac{100}{40} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left[ \frac{1}{(273 - 50,3)} - \frac{1}{(273 - 35,6)} \right] \longrightarrow \Delta_{\text{vap}}H = 27,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **b**.

5.104. Teniendo en cuenta los enlaces que se rompen y que se forman en la reacción:



se puede afirmar que la reacción es:

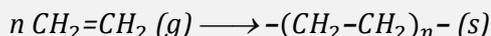
- a) Exotérmica  
 b) Endotérmica  
 c) Exoentrópica  
 d) Endoentrópica  
 e) Espontánea

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

Se trata de una reacción en el que hay que comunicar energía para romper un enlace N-N por lo que se trata de un proceso endotérmico.

La respuesta correcta es la **b**.

5.105. Sabiendo que la energía de los dobles enlaces  $C=C$  tiene un valor de  $\sim 600 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y que en la polimerización del etileno cada uno de ellos se convierte en dos enlaces sencillos  $C-C$  de  $\sim 350 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , se puede afirmar que para la siguiente reacción:



- a)  $\Delta S > 0$  y  $\Delta H > 0$   
 b)  $\Delta S > 0$  y  $\Delta H < 0$   
 c)  $\Delta S < 0$  y  $\Delta H > 0$   
 d)  $\Delta S < 0$  y  $\Delta H < 0$

(O.Q.L. Madrid 2005) (O.Q.L. La Rioja 2005)

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum(\nu_i \cdot E_i)_{\text{enlaces formados}} - \sum(\nu_i \cdot E_i)_{\text{enlaces rotos}}$$

En la reacción propuesta se forman 2 moles de enlaces  $C-C$ , mientras que se rompe 1 mol de enlaces  $C=C$ .

Considerando que la energía de enlace es energía desprendida en la formación de un mol de enlaces (negativa), la variación de entalpía asociada a la reacción de polimerización del etileno es:

$$\Delta H = [2 \cdot E_{C-C}] - [E_{C=C}] = [2 (-350 \text{ kJ})] - [(-600 \text{ kJ})] = -150 \text{ kJ}$$

Atendiendo al signo de la entalpía de la reacción,  $\Delta H < 0$ , se clasifica esta como exotérmica.

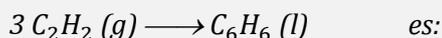
Respecto a la variación de entropía de la reacción,  $\Delta S$ :

$$\Delta S = S_{-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-} - S_{(\text{CH}_2=\text{CH}_2)} < 0 \quad \text{ya que} \quad S_{-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-} < S_{(\text{CH}_2=\text{CH}_2)}$$

se pasa de una estructura gaseosa, del  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  más desordenada, a otra sólida, del  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ , más ordenada.

La respuesta correcta es la **d**.

5.106. Las energías de Gibbs estándar de formación del  $\text{C}_2\text{H}_2 (g)$  y del  $\text{C}_6\text{H}_6 (l)$  son respectivamente, 209,3 y 124,5  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Según esto se puede decir que el valor de la energía de Gibbs de la reacción:



- a)  $-84,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 b)  $+84,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 c)  $+503,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 d)  $-503,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(O.Q.L. Madrid 2005) (O.Q.L. La Rioja 2005)

De acuerdo con el concepto de energía de Gibbs de reacción:

$$\Delta G^\circ = \sum(\nu_i \cdot G_i^\circ)_{\text{productos}} - \sum(\nu_i \cdot G_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta_f G_{(\text{C}_6\text{H}_6)}^\circ - 3 \Delta_f G_{(\text{C}_2\text{H}_2)}^\circ = \\ &= 1 \text{ mol C}_6\text{H}_6 \frac{124,5 \text{ kJ}}{\text{mol C}_6\text{H}_6} - 3 \text{ mol C}_2\text{H}_2 \frac{209,3 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_2} = -503,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

La respuesta correcta es la **d**.

5.107. Elija entre las siguientes reacciones, aquella en la que cabe esperar una mayor disminución de la entropía:

- a)  $A(g) + 2B(g) \longrightarrow AB_2(g)$
- b)  $A(g) + 2B(g) \longrightarrow AB_2(l)$
- c)  $C(s) + D(g) \longrightarrow CD(g)$
- d)  $A(g) + B(g) \longrightarrow AB(g)$
- e)  $A(s) \longrightarrow A(g)$

(O.Q.L. Madrid 2005) (O.Q.L. La Rioja 2005) (O.Q.L. Madrid 2011)

La menor disminución de entropía tendrá lugar en la reacción en la que el estado de agregación de todas las sustancias sea el mismo. Esta condición descarta las reacciones b) y c) en las que aparecen un líquido y un sólido, respectivamente.

En la reacción e) existe aumento de entropía al pasar de sólido a gas.

De la dos reacciones restantes, la menor disminución de entropía le corresponde a la d) en la estequiometría hace que solo haya un mol de cada una de las sustancias.

La respuesta correcta es la **d**.

5.108. Para una determinada reacción,  $\Delta H^\circ = -82,8 \text{ kJ}$  y  $\Delta S^\circ = 58,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ . El valor de  $\Delta G^\circ$  para esta reacción a  $25^\circ\text{C}$  es:

- a) 17370 kJ
- b) -76,5 kJ
- c) -100,2 kJ
- d) -141,3 kJ
- e) -65,7 kJ

(O.Q.L. Almería 2005)

La expresión que permite calcular  $\Delta G^\circ$  a partir de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  es:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Sustituyendo:

$$\Delta G^\circ = -82,8 \text{ kJ} - (25+273) \text{ K} \frac{58,5 \text{ J}}{\text{K}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -100,2 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **c**.

5.109. ¿Qué cantidad de calor, expresada en J, se necesita para aumentar la temperatura de 5,0 g de agua desde  $25,0^\circ\text{C}$  a  $35,0^\circ\text{C}$ ?

- a) 7075 J
- b) 12 J
- c) 21 J
- d) 105 J
- e) 209 J

(Dato.  $C_e$  del agua =  $4,184 \text{ J}/\text{K}\cdot\text{g}$ )

(O.Q.L. Extremadura 2005)

Experimentalmente, se ha determinado que la cantidad de calor intercambiada por un sistema viene dada por la expresión:

$$Q = m \cdot C_e \cdot \Delta T$$

Sustituyendo:

$$Q = 5,0 \text{ g} \frac{4,184 \text{ J}}{\text{g}\cdot\text{K}} (35,0 - 25,0) \text{ K} = \mathbf{209,2 \text{ J}}$$

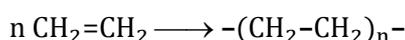
La respuesta correcta es la **e**.

5.110. Sabiendo que la energía de los dobles enlaces C=C tiene un valor de  $\sim 600 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y que en la polimerización del etileno cada uno de ellos se convierte en dos enlaces sencillos C-C de  $\sim 350 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , se puede afirmar que esta reacción es

- a) Neutra térmicamente
- b) Endotérmica
- c) Exotérmica
- d) La entropía aumenta
- e) La entropía permanece constante

(O.Q.N. Vigo 2006)

La ecuación química correspondiente a la polimerización del etileno es:



La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum(v_i \cdot E_i)_{\text{enlaces formados}} - \sum(v_i \cdot E_i)_{\text{enlaces rotos}}$$

En la reacción propuesta se forman 2 moles de enlaces C-C, mientras que se rompe 1 mol de enlaces C=C.

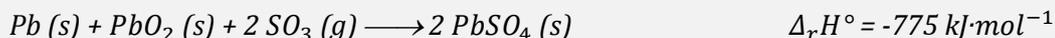
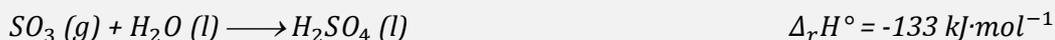
Considerando que la energía de enlace es energía desprendida en la formación de un mol de enlaces (negativa), la variación de entalpía asociada a la reacción de polimerización del etileno es:

$$\Delta H = [2 \cdot E_{\text{C-C}}] - [E_{\text{C=C}}] = [2 (-350 \text{ kJ})] - [(-600 \text{ kJ})] = -150 \text{ kJ}$$

Atendiendo al signo de la entalpía de la reacción se clasifica esta como exotérmica.

La respuesta correcta es la **c**.

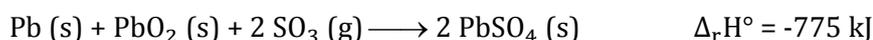
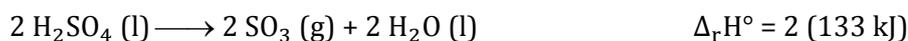
5.111. A partir de las siguientes ecuaciones químicas y sus valores de  $\Delta H^\circ$ , determine la entalpía de reacción a 298 K para la reacción que tiene lugar en la batería de los automóviles:



- a)  $+509 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- b)  $+642 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- c)  $-509 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- d)  $-254 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- e)  $-642 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(O.Q.N. Vigo 2006)

De acuerdo con la ley de Hess se pueden reescribir las ecuaciones de la siguiente forma:



Sumando las ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la c.

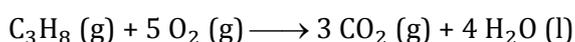
5.112. En la combustión de 13,2 g de propano,  $\text{C}_3\text{H}_8$  (g), se liberan  $6,6 \cdot 10^3$  kJ de calor. ¿Cuál es el cambio de entalpía para esta reacción?

- a)  $+0,5 \cdot 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- b)  $-2,0 \cdot 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- c)  $-22,0 \cdot 10^2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- d)  $+22,0 \cdot 10^2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- e)  $-0,5 \cdot 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(Masas atómicas: H = 1,008; C = 12,011)

(O.Q.N. Vigo 2006) (O.Q.L. Madrid 2011)

La ecuación química correspondiente a la combustión del propano es:

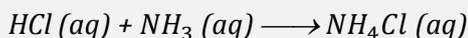


Relacionando masa y calor:

$$\frac{-6,6 \cdot 10^3 \text{ kJ}}{13,2 \text{ g C}_3\text{H}_8} \cdot \frac{44 \text{ g C}_3\text{H}_8}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} = -22,0 \cdot 10^2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la c.

5.113. Se añade 0,0500 L de una disolución de ácido clorhídrico 0,200 M a 0,0500 L de amoníaco acuoso 0,200 M en un calorímetro cuya capacidad calorífica es 480 J/K. La temperatura ascendió en 1,09 K. Calcule  $\Delta_r H^\circ$  para la siguiente reacción:



- a)  $-58,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- b)  $-55,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- c)  $-63,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- d)  $-52,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- e)  $-61,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(Masas atómicas: H = 1,008; N = 14,007; Cl = 35,453)

(O.Q.N. Vigo 2006) (O.Q.L. Madrid 2011)

Suponiendo que el calorímetro es un sistema aislado en el que no entra ni sale calor,  $Q_{\text{sistema}} = 0$ :

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{calorímetro}} + Q_{\text{reacción}} = 0$$

donde:

$Q_{\text{calorímetro}}$  = calor absorbido por el calorímetro para aumentar la temperatura,

$Q_{\text{reacción}}$  = calor cedido por en la neutralización

Sustituyendo:

$$Q_{\text{reacción}} = -k_{\text{calorímetro}} \cdot \Delta T = -480 \frac{\text{J}}{\text{K}} (1,09 \text{ K}) = -523,2 \text{ J}$$

En la reacción se hacen reaccionar volúmenes iguales de disolución de igual concentración, además, la estequiometría de la reacción es mol a mol, por tanto, se trata de cantidades estequiométricas. El número de moles de cada reactivo es:

$$0,05 \text{ L HCl } 0,2 \text{ M} \frac{0,2 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L HCl } 0,2 \text{ M}} = 0,01 \text{ mol HCl}$$

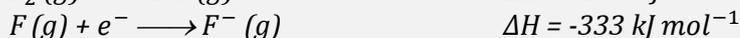
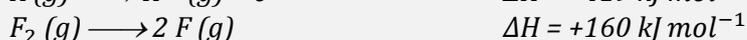
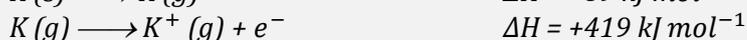
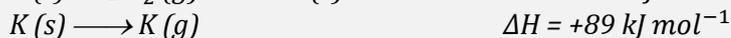
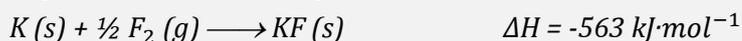
Relacionando moles de sustancia con calor se obtiene la entalpía de la reacción:

$$\frac{-523,2 \text{ kJ}}{0,01 \text{ mol HCl}} = -52,32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **d**.

(Cuestión similar a las propuestas en Navacerrada 1996 y Ciudad Real 1997).

5.114. A partir de la siguiente tabla de entalpías de reacción, calcule la energía de red del KF (s), definida en el sentido de formación del retículo cristalino:



a)  $818 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

b)  $-818 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

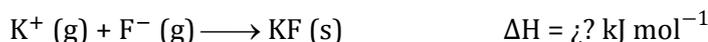
c)  $898 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

d)  $-898 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

e)  $-228 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(O.Q.N. Vigo 2006) (O.Q.N. Sevilla 2010)

La ecuación termoquímica correspondiente a la energía reticular del KF es:



De acuerdo con la ley de Hess las ecuaciones termoquímicas dadas se pueden reescribir como:



Sumando todas ecuaciones se obtiene el valor de la energía reticular del KF (s):



La respuesta correcta es la **b**.

5.115. Calcule la variación de entropía de vaporización para el agua,  $\Delta_{vap}S$ , a 1 atm de presión, sabiendo que el calor de vaporización es  $40,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

a)  $-0,109 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

b)  $0,236 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

c)  $-0,236 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

d)  $0,109 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

e)  $0,440 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

(O.Q.N. Vigo 2006)

La ecuación correspondiente a la vaporización del H<sub>2</sub>O es:



La expresión que relaciona  $\Delta_{\text{vap}}S$  con  $\Delta_{\text{vap}}H$  a cierta temperatura es:

$$\Delta_{\text{vap}}S = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T}$$

A la presión de 1 atm, la temperatura a la que el H<sub>2</sub>O se vaporiza es 100°C:

$$\Delta_{\text{vap}}S = \frac{40,7 \text{ kJ}}{(100+273) \text{ K}} = \mathbf{0,109 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}}$$

Se trata de un proceso en el que aumenta el desorden en el sistema.

La respuesta correcta es la **d**.

5.116. Si se pegan dos trozos de papel con pegamento de acción rápida se observa que durante el proceso de pegado estos se calientan de forma ostensible. Puede concluirse que:

- Cuanto más pegamento se ponga más se calentarán.
- El proceso es endotérmico.
- El proceso implica un aumento de entropía.
- Debe haber un error, puesto que el proceso de pegado no puede traer asociado un aumento de temperatura.

(O.Q.L. Murcia 2006)

Si los trozos de papel se calientan en el proceso de pegado quiere decir que se trata de un proceso exotérmico en el que aumenta la temperatura. Este aumento conlleva a su vez un aumento en la agitación térmica de las partículas del sistema que hacen que aumente el grado de desorden del mismo. Por tanto, al aumentar la temperatura se registra un aumento de la entropía del sistema.

La respuesta correcta es la **c**.

5.117. Para el equilibrio de vaporización del mercurio:



El valor de  $K_p$  a 100°C es de 0,00036. El valor de  $\Delta G^\circ$  a esa temperatura es:

a) 24,59 kJ mol<sup>-1</sup>

b) -24,59 kJ mol<sup>-1</sup>

c) 242,5 kJ mol<sup>-1</sup>

d) -242,5 kJ mol<sup>-1</sup>

( $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

(O.Q.L. Murcia 2006)

La expresión que relaciona  $\Delta G^\circ$  y la constante de equilibrio  $K_p$  es:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

Sustituyendo:

$$\Delta G^\circ = -8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (100+273) \text{ K} \cdot \ln(0,00036) = \mathbf{24,59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

La respuesta correcta es la **a**.

5.118. El primer principio de la termodinámica:

- a) Permite calcular el valor de la energía interna de las sustancias.
- b) Permite calcular la entalpía de las sustancias.
- c) Es una consecuencia de la ley de conservación de la energía.
- d) Todas las afirmaciones anteriores son correctas.

(O.Q.L. Baleares 2006)

La expresión matemática del primer principio de la termodinámica es:

$$\Delta E = Q + W$$

a) Verdadero. Conocidos el calor intercambiado por el sistema, Q, y el trabajo realizado contra el sistema, W, puede calcularse el valor de  $\Delta E$ .

b) Verdadero. Otra forma de escribir primer principio de la termodinámica es:

$$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT$$

$\Delta E$  se puede medir con una bomba calorimétrica y  $\Delta nRT$  se puede conocer sabiendo la variación en el número de moles gaseosos en la reacción.

c) Verdadero. El primer principio de la termodinámica sugiere que la energía del sistema se mantiene constante.

La respuesta correcta es la **d**.

5.119. ¿Qué nombre recibe una transformación en la cual no hay intercambio de calor?

- a) Adiabática
- b) Isócara
- c) Isoterma
- d) No tiene ningún nombre específico.

(O.Q.L. Baleares 2006)

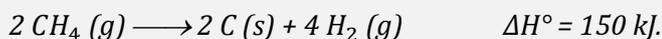
a) **Verdadero**. Una transformación adiabática es aquella en la no existe transferencia de calor.

b) Falso. Una transformación isócara es aquella en la no existe variación de volumen.

c) Falso. Una transformación isoterma es aquella en la no existe variación de temperatura.

La respuesta correcta es la **a**.

5.120. Dada la reacción:



¿Qué valor tendrá la entalpía de formación estándar del metano?

- a)  $150 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b)  $-150 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c)  $75 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d)  $-75 \text{ kJ mol}^{-1}$

(O.Q.L. Baleares 2006)

La ecuación termoquímica del enunciado se puede reescribir como:



La respuesta correcta es la **d**.

5.121. El cloroformo es un compuesto orgánico cuya presión de vapor es 197 mmHg a 23°C y 448 mmHg a 45°C. Su calor de vaporización es:

a)  $3,51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

b)  $-3,51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

c)  $-29,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

d)  $29,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

( $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

(O.Q.L. Madrid 2006)

La ecuación de *Clausius-Clapeyron* relaciona la presión de vapor de un líquido con la temperatura:

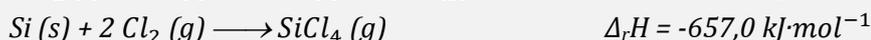
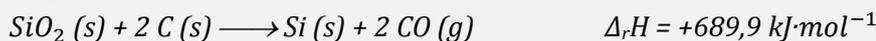
$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Sustituyendo:

$$\ln \frac{448}{197} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left[ \frac{1}{(23 + 273)} - \frac{1}{(45 + 273)} \right] \longrightarrow \Delta_{\text{vap}}H = 29,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **d**.

5.122. El silicio utilizado en los semiconductores se obtiene a partir de  $\text{SiO}_2$  mediante una reacción que se puede dividir en tres etapas:



Sabiendo que  $\text{CO}$  y  $\text{MgCl}_2$  son subproductos, la entalpía de formación de 100 g de silicio por medio de esta reacción es:

a)  $-2117 \text{ kJ}$

b)  $2117 \text{ kJ}$

c)  $-592,7 \text{ kJ}$

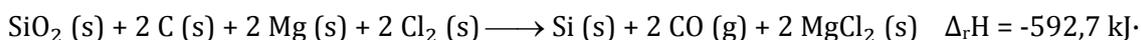
d)  $592,7 \text{ kJ}$

e)  $658,5 \text{ kJ}$

(Masa atómica:  $\text{Si} = 28$ )

(O.Q.L. Madrid 2006) (O.Q.N. Sevilla 2010)

De acuerdo con la ley de *Hess* la entalpía asociada a la reacción global es:



Relacionando la cantidad de  $\text{Si}$  con la entalpía:

$$100 \text{ g Si} \frac{1 \text{ mol Si}}{28 \text{ g Si}} \frac{-592,7 \text{ kJ}}{1 \text{ mol Si}} = -2117 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **a**.

5.123. La entalpía de sublimación del grafito es  $724 \text{ kJ mol}^{-1}$ . La energía de enlace del hidrógeno es  $+218 \text{ kJ mol}^{-1}$  de átomos de hidrógeno. La entalpía de formación del metano es  $-76 \text{ kJ mol}^{-1}$ . ¿Cuál es la energía del enlace  $\text{C-H}$  en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ?

a) 418

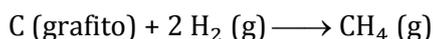
b) -418

c) 255

d) -255

(O.Q.L. Asturias 2006)

La ecuación química correspondiente a la formación del metano, CH<sub>4</sub> (g) es:



La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum(v_i \cdot E_i)_{\text{enlaces formados}} - \sum(v_i \cdot E_i)_{\text{enlaces rotos}}$$

En la reacción propuesta se forman 4 moles de enlaces C-H, mientras que se rompen 1 mol de enlaces C-C (grafito) y 2 moles de enlaces H-H.

Considerando que la energía de enlace es energía desprendida ( $E < 0$ ), la variación de entalpía asociada a la reacción es:

$$\Delta H^\circ = [4 E_{\text{C-H}}] - [E_{\text{C-C (grafito)}} + 2 E_{\text{H-H}}]$$

$$1 \text{ mol CH}_4 \frac{-76 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_4} = [4 \text{ mol C-H} \cdot E_{\text{C-H}}] - \left[ 1 \text{ mol C (gr)} \frac{-724 \text{ kJ}}{\text{mol C (gr)}} + 2 \text{ mol H-H} \frac{-218 \text{ kJ}}{\text{mol H-H}} \right]$$

Se obtiene,  $E_{\text{C-H}} = -415 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

La respuesta correcta es la **b**.

5.124. ¿Cuánta energía es necesaria para obtener 10 g de NO a 25°C y 1 atm?



- a) 59,6 kJ
- b) 180,7 kJ
- c) 90,35 kJ
- d) 29,8 kJ

(O.Q.L. Asturias 2006)

Relacionando la cantidad de NO con la entalpía:

$$10 \text{ g NO} \frac{1 \text{ mol NO}}{30 \text{ g NO}} \frac{180,7 \text{ kJ}}{2 \text{ mol NO}} = \mathbf{30,1 \text{ kJ}}$$

La respuesta correcta es la **d**.

5.125. Cuando el hidróxido de sodio (s) se disuelve en agua, la temperatura de la disolución resultante aumenta con respecto a la del agua inicial. ¿Qué cambios de entalpía y de entropía se han producido en este proceso de disolución?

- a)  $\Delta S^\circ > 0$  y  $\Delta H^\circ > 0$
- b)  $\Delta S^\circ < 0$  y  $\Delta H^\circ > 0$
- c)  $\Delta S^\circ > 0$  y  $\Delta H^\circ < 0$
- d)  $\Delta S^\circ < 0$  y  $\Delta H^\circ < 0$

(O.Q.L. Asturias 2006)

La ecuación química correspondiente al proceso de disolución del NaOH (s) es:



Se trata de un proceso exotérmico ( $\Delta H < 0$ ) ya que aumenta la temperatura de la disolución.

Se trata de un proceso en el que aumenta el desorden ( $\Delta S > 0$ ), ya que se pasa de un estado sólido más ordenado a una disolución acuosa en el que existe más desorden.

La respuesta correcta es la **c**.

5.126. ¿Cuál de los siguientes enunciados es incorrecto?

- a) Según la ley de Hess, la entalpía de una reacción es la misma tanto si la reacción se efectúa directamente en un solo paso, como si se efectúa indirectamente por medio de varios pasos consecutivos.
- b) Para usar la ley de Hess, se deben conocer los pasos intermedios por los que transcurre una reacción desde los reactivos a los productos.
- c) Según la ley de Hess, las ecuaciones termoquímicas se pueden tratar como ecuaciones matemáticas.
- d) La ley de Hess es una consecuencia del principio de conservación de la energía.

(O.Q.L. Asturias 2006)

a) Correcto. La propuesta coincide con la ley de Hess.

b) Correcto. Para aplicar la ley de Hess se deben conocer las entalpías correspondientes a los pasos intermedios de la transformación de reactivos en productos.

c) Correcto. La ley de Hess es la ley de aditividad de las entalpías.

d) **Incorrecto**. La ley de Hess no es consecuencia del principio de conservación de la energía.

La respuesta correcta es la **d**.

5.127. ¿Cuál de los siguientes enunciados es incorrecto?

- a) La energía de enlace es la energía que se necesita para romper un mol de dichos enlaces.
- b) En las tablas se encuentran energías medias de enlace, pues la energía de un determinado enlace depende ligeramente de los otros átomos no implicados directamente en dicho enlace.
- c) Cuanto más fuerte y estable sea un enlace menor será su energía de enlace.
- d) Para romper un enlace se debe adicionar energía, mientras que la formación va acompañada de desprendimiento de energía.

(O.Q.L. Asturias 2006)

a) **Incorrecto**. La propuesta coincide con la energía de disociación.

b) Correcto. Los valores de las tablas son valores medios.

c) **Incorrecto**. Cuanto más fuerte sea un enlace mayor debe ser el valor de la energía de enlace.

d). Correcto. Romper enlaces se corresponde con la energía de disociación y formar enlaces se corresponde con la energía de enlace.

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

5.128. Señala la reacción en la que el signo de  $\Delta G^\circ$  es siempre positivo, independientemente del valor de la temperatura.

- a)  $H_2 (g) \longrightarrow 2 H (g)$   $\Delta H^\circ = +436 \text{ kJ}$
- b)  $2 SO_2 (g) + O_2 (g) \longrightarrow 2 SO_3 (g)$   $\Delta H^\circ = -197,8 \text{ kJ}$
- c)  $N_2H_4 (g) \longrightarrow N_2 (g) + 2 H_2 (g)$   $\Delta H^\circ = -95,4 \text{ kJ}$
- d)  $N_2 (g) + 2 O_2 (g) \longrightarrow N_2O_4 (g)$   $\Delta H^\circ = +9,1 \text{ kJ}$

(O.Q.L. Asturias 2006)

La expresión que permite calcular el valor de  $\Delta G^\circ$  es:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Para que su valor sea siempre positivo es preciso que se cumpla que:

- $\Delta H^\circ > 0$  (proceso endotérmico)
- $\Delta S^\circ < 0$  (disminuye el desorden)

Las reacciones de los apartados **a** y **d** corresponden a procesos endotérmicos, pero solo en la **d** disminuye el desorden.

La respuesta correcta es la **d**.

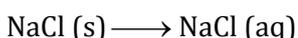
5.129. Indica cuáles de los siguientes procesos implican un aumento de entropía del sistema:

- 1) Disolución del NaCl en agua.
- 2) Congelación del agua.
- 3) Evaporación del etanol.
- 4) Disolución del  $N_2$  en agua.
- 5) Sublimación del  $I_2$

- a) 1, 2 y 3
- b) 1, 3 y 4
- c) 1, 3 y 5
- d) 3, 4 y 5
- e) 2, 3 y 4

(O.Q.L. Asturias 2006) (O.Q.N. Castellón 2008) (O.Q.L. Castilla y León 2010)

1) La ecuación correspondiente a la disolución de NaCl es:



La variación de entropía correspondiente al proceso es:

$$\Delta S^\circ = S_{\text{NaCl (aq)}}^\circ - S_{\text{NaCl (s)}}^\circ$$

donde,  $S_{\text{NaCl (aq)}}^\circ > S_{\text{NaCl (s)}}^\circ$ , por tanto,  $\Delta S^\circ > 0$ . Se produce un aumento de entropía en el sistema.

2) La ecuación correspondiente a la congelación del agua es:



La variación de entropía correspondiente al proceso es:

$$\Delta S^\circ = S_{\text{H}_2\text{O (s)}}^\circ - S_{\text{H}_2\text{O (l)}}^\circ$$

donde,  $S_{\text{H}_2\text{O (s)}}^\circ < S_{\text{H}_2\text{O (l)}}^\circ$ , por tanto,  $\Delta S^\circ < 0$ . Se produce un descenso de entropía en el sistema.

3) La ecuación correspondiente a la evaporación del  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  es:



La variación de entropía correspondiente al proceso es:

$$\Delta S^\circ = S_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH (g)}}^\circ - S_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH (l)}}^\circ$$

donde,  $S_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH (g)}}^\circ > S_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH (l)}}^\circ$ ,  $\Delta S^\circ > 0$ . Se produce un aumento de entropía en el sistema.

4) El  $N_2$  es un gas cuya solubilidad en agua es prácticamente nula, por tanto, se produce puede considerar, sin gran error, que no existe variación de entropía en el sistema.

5) La ecuación correspondiente a la sublimación del  $I_2$  es:



La variación de entropía correspondiente al proceso es:

$$\Delta S^\circ = S_{I_2 (g)}^\circ - S_{I_2 (s)}^\circ$$

donde,  $S_{I_2 (g)}^\circ > S_{I_2 (s)}^\circ$ , por tanto,  $\Delta S^\circ > 0$ . Se produce un aumento de entropía en el sistema.

La respuesta correcta es la **c**.

(En Asturias 2006 se pregunta en cuál disminuye la entropía).

5.130. Sean para un proceso químico,  $E_A$  = energía de activación,  $E_r$  = energía de los reactivos y  $E_p$  = energía de los productos. Se puede decir que:

- La reacción es exotérmica si  $E_p < E_r$
- $E_A$  tiene un valor intermedio entre  $E_r$  y  $E_p$
- $E_A - E_r$  es la energía desprendida

(O.Q.L. La Rioja 2006)

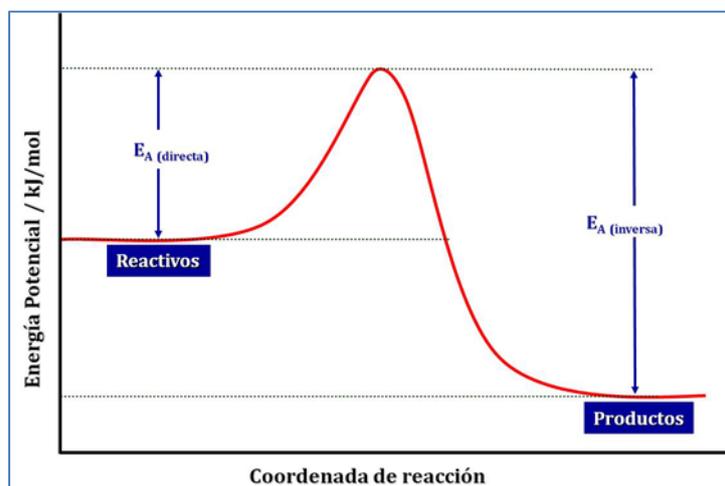
Como se deduce del diagrama entálpico propuesto para un proceso exotérmico:

a) **Verdadero.**  $E_{\text{prod}} < E_{\text{reac}}$

b) Falso.  $E_A$  es el máximo de energía del proceso.

c) Falso.  $E_A - E_r$  es la energía absorbida.

La respuesta correcta es la **a**.



5.131. De la reacción en fase gaseosa:  $2 A + B \longrightarrow C + D$  se conoce que es espontánea hasta los  $1200^\circ\text{C}$ , y que  $\Delta H^\circ = -12,8 \text{ kJ}$ . Suponiendo que  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  no varían con la temperatura, ¿cuál es el cambio de energía libre de la reacción,  $\Delta G^\circ$ , a  $298 \text{ K}$ ?

- $-8,69 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
- 0
- $15,38 \text{ kJ}$
- $-10,21 \text{ kJ}$
- $-15,38 \text{ kJ}$

(O.Q.N. Córdoba 2007)

En primer lugar es preciso calcular el valor de  $\Delta S$ :

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ}{T} = \frac{-12,87 \text{ kJ}}{(1200+273) \text{ K}} = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$$

Se trata de un proceso en el que disminuye el desorden, se pasa de 3 a 2 moles de gas.

La expresión que permite calcular el valor de  $\Delta G$  es:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Sustituyendo:

$$\Delta G^\circ = -12,8 \text{ kJ} - 298 \text{ K} (8,7 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}) = \mathbf{-10,21 \text{ kJ}}$$

La respuesta correcta es la **d**.

5.132. Cuando el cinc es atacado por el ácido sulfúrico diluido se desprenden 143 kJ por cada mol de cinc a 20°C y a presión constante. ¿Qué energía se desprenderá a volumen constante?

a) La misma que a presión constante.

b) 0 kJ

c) 14,3 kJ

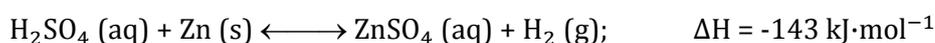
d) 140,5 kJ

e) 145,4 kJ

(Dato:  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Córdoba 2007)

La ecuación termoquímica correspondiente a la reacción entre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y Zn es:



La expresión que relaciona el calor a volumen constante,  $\Delta E$ , con el calor a presión constante,  $\Delta H$ , es:

$$\Delta E = \Delta H - RT\Delta n$$

donde  $\Delta n$  es la variación en el número de moles gaseosos entre productos y reactivos:

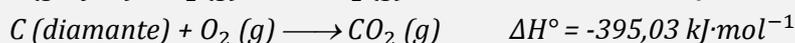
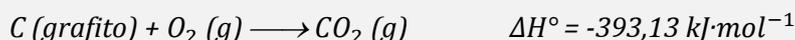
$$\Delta n = 1 - 0 = 1$$

Sustituyendo:

$$\Delta E = -143 \text{ kJ} - 1 \text{ mol} \frac{8,7 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (20+273) \text{ K} = \mathbf{-145,4 \text{ kJ}}$$

La respuesta correcta es la **e**.

5.133. Los calores de combustión de las dos formas alotrópicas del C, el grafito y el diamante son a 298,16 K:



y las entropías molares estándar son:  $S^\circ \text{ C} (\text{grafito}) = 5,73 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  y  $S^\circ \text{ C} (\text{diamante}) = 2,37 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

¿Cuál es la  $\Delta G^\circ$  para la transición  $\text{C} (\text{grafito}) \longrightarrow \text{C} (\text{diamante})$ , a esa temperatura?

a) 1,9 kJ

b) 2,9 kJ

c) -788,16 kJ

d) 0,9 kJ

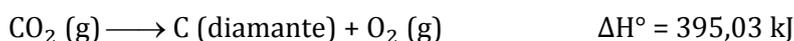
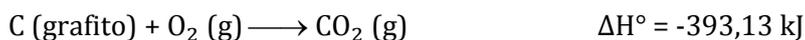
e) -5 kJ

(O.Q.N. Córdoba 2007)

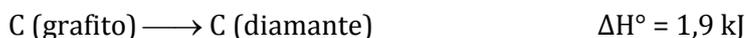
La expresión que permite calcular el valor de  $\Delta G^\circ$  es:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

De acuerdo con la ley de *Hess*, las ecuaciones termoquímicas del enunciado se pueden reescribir como:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



Aplicando el concepto de entropía de reacción:

$$\Delta S^\circ = S_{(\text{diamante})}^\circ - S_{(\text{grafito})}^\circ = 2,37 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} - 5,73 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} = -3,36 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

Sustituyendo en la expresión de  $\Delta G^\circ$ :

$$\Delta G^\circ = 1,9 \text{ kJ} - 298,16 \text{ K} \frac{-3,36 \text{ J}}{\text{K}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = \mathbf{2,9 \text{ kJ}}$$

La respuesta correcta es la **b**.

5.134. Para la reacción  $A + B \longleftrightarrow 2 C$ , la constante de equilibrio a una temperatura vale 1000. Esto significa que  $\Delta G^\circ$ :

- Es negativa a esa temperatura.
- Tiene un valor positivo y elevado, a esa temperatura.
- Es negativa si la temperatura es baja, pero positiva a temperaturas elevadas.
- Es cero.
- Es positiva, como  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ .

(O.Q.N. Córdoba 2007)

La expresión que permite calcular  $\Delta G^\circ$  es:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

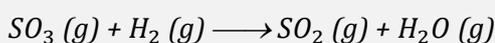
Sustituyendo se obtiene el valor de  $\Delta G^\circ$  en función de la temperatura:

$$\Delta G^\circ = -8,314 \cdot T \cdot \ln(1000) = \mathbf{-54,7 T}$$

Como la temperatura es siempre positiva, el valor de  $\Delta G^\circ$  siempre será negativo.

La respuesta correcta es la **a**.

5.135. Para la reacción:



la variación de energía interna ( $\Delta E$ ) cumple:

- $\Delta E < \Delta H$
- $\Delta E > \Delta H$
- $\Delta E = 0$
- $\Delta E = \Delta H$

(O.Q.L. Murcia 2007)

De acuerdo con el Primer Principio de la Termodinámica, la relación entre  $\Delta E$  y  $\Delta H$  viene dada por la expresión:

$$\Delta E = \Delta H - \Delta n RT$$

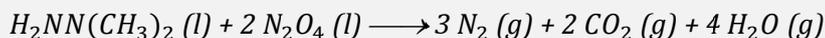
donde  $\Delta n$  es la variación en el número de moles gaseosos entre productos y reactivos:

$$\Delta n = 2 - 2 = 0$$

por tanto, en este caso se cumple que  $\Delta E = \Delta H$ .

La respuesta correcta es la **d**.

5.136. La reacción de *N, N*-dimetilhidracina con el tetróxido de dinitrógeno se ha utilizado en algunos viajes espaciales como combustible. La ecuación de esta reacción es:



de acuerdo con lo anterior se puede afirmar:

- La entalpía de los productos es mayor que la de los reactivos.
- La entropía de los productos es mayor que la de los reactivos.
- La variación de energía libre del proceso debe ser positiva.
- Una atmósfera de oxígeno es fundamental para que se produzca la reacción.

(O.Q.L. Murcia 2007)

a) Falso. Si se trata de un combustible el proceso debe ser exotérmico, por tanto, la entalpía de los productos es menor que la de los reactivos.

b) **Verdadero**. Si se trata de un proceso en el que todos los productos son gaseosos mientras que los reactivos son líquidos, por tanto, se registra un aumento del desorden en el proceso.

c) Falso. Se trata de un proceso en el que se produce un aumento del desorden ( $\Delta S > 0$ ) y un desprendimiento de calor ( $\Delta H < 0$ ). De acuerdo con la ecuación:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

d) Falso. El comburente en este proceso es el  $N_2O_4$  por lo que no se precisa  $O_2$  para el mismo.

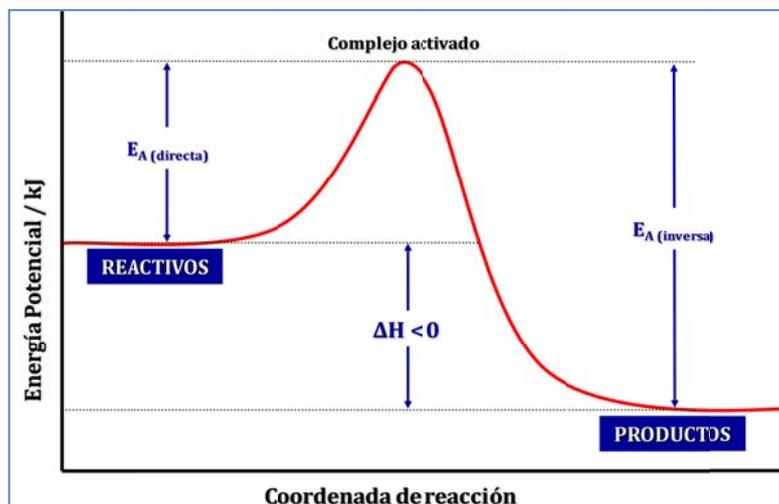
La respuesta correcta es la **c**.

5.137. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es siempre correcta en una reacción exotérmica?

- No es necesario aportar calor para iniciar la reacción.
- Los productos de la reacción poseen menos energía que los reactivos.
- La reacción transcurre sin necesidad de un catalizador.
- La energía de activación es negativa.

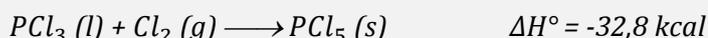
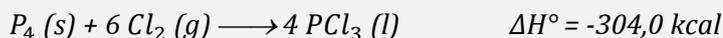
(O.Q.L. Murcia 2007)

En un proceso exotérmico la energía de los productos es menor que la de los reactivos.



La respuesta correcta es la **b**.

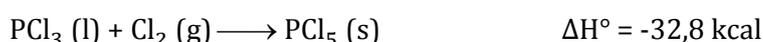
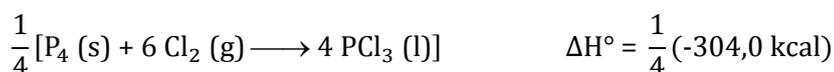
5.138. Dados los siguientes datos indica cuál sería  $\Delta_f H^\circ$  del  $\text{PCl}_5$  (s):



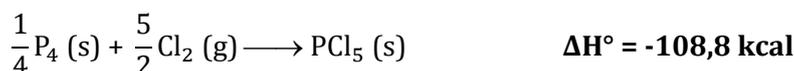
- a) -76 kcal
- b) -108,8 cal
- c) -454,8 kcal
- d) -137,1 kcal

(O.Q.L. Castilla y León 2007)

De acuerdo con la ley de Hess, las ecuaciones termoquímicas del enunciado se pueden reescribir como:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **b**.

5.139. En un sistema totalmente aislado y a volumen constante, el criterio del sentido espontáneo de una transformación es que:

- a) El desorden se haga máximo.
- b) La energía libre de Gibbs se haga mínima.
- c) La variación de entalpía se haga negativa.
- d) No hay ningún criterio sencillo para poder saber si el proceso es espontáneo.

(O.Q.L. Asturias 2007)

El valor de  $\Delta G$  determina la espontaneidad de un proceso

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad \rightarrow \text{proceso espontáneo}$$

En un sistema aislado ni entra ni sale energía, por tanto,  $\Delta H = 0$ , si además, V es constante, tampoco se realiza trabajo. En este caso, el único valor determinante del signo de  $\Delta G$  es  $\Delta S$ , así que de acuerdo con la 2ª ley de la termodinámica:

$$\Delta_{\text{total}} S = \Delta_{\text{sistema}} S + \Delta_{\text{entorno}} S > 0$$

Debe aumentar el desorden en el sistema.

La respuesta correcta es la **a**.

5.140. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es CORRECTA?

- a) El calor estándar de formación ( $\Delta_f H^\circ$ ) de un elemento es negativo.
- b) La  $\Delta H$  de combustión de una sustancia es negativa.
- c) En un proceso endotérmico  $\Delta H$  es negativa
- d) Si  $\Delta H$  es negativa, entonces el proceso es espontáneo.

(O.Q.L. La Rioja 2007)

a) Falso. Por convenio, el calor de formación de un elemento en su forma más estable en condiciones estándar es cero.

b) **Verdadero**. En una combustión se desprende energía en forma de calor, por tanto,  $\Delta H < 0$ .

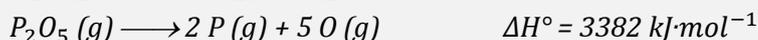
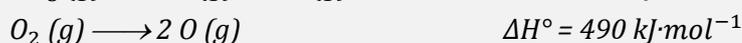
c) Falso. Un proceso endotérmico es aquel en el sistema absorbe calor del entorno y tiene un valor de  $\Delta H > 0$ .

d) Falso. La espontaneidad de un proceso viene dada por el valor de  $\Delta G$ . Esta función se calcula por medio de la expresión  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Para que un proceso sea espontáneo se debe cumplir que  $\Delta G < 0$ .

En este caso, si  $\Delta H < 0$  pero  $\Delta S < 0$ , a temperaturas elevadas  $\Delta G > 0$ , y entonces, el proceso es no espontáneo.

La respuesta correcta es la **b**.

5.141. Considera las siguientes reacciones y sus correspondientes variaciones de entalpía:



El valor de  $\Delta H^\circ$  para la combustión de 1 mol de  $\text{PH}_3 (\text{g})$  para producir  $\text{P}_2\text{O}_5 (\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O} (\text{g})$  es:

a)  $1141 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

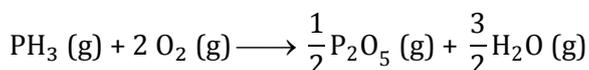
b)  $2807 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

c)  $-1141 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

d)  $-1827 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(O.Q.L. La Rioja 2007)

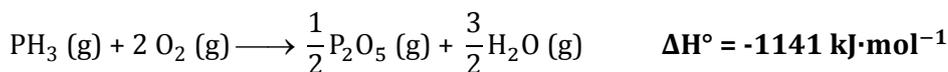
La reacción de la que se quiere conocer  $\Delta H^\circ$  es:



De acuerdo con la ley de Hess, las ecuaciones termoquímicas del enunciado se pueden reescribir como:

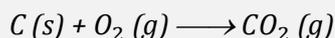


Sumando las ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **c**.

5.142. Para el proceso:



a una cierta temperatura, la energía libre o función de Gibbs ( $\Delta G$ ) es negativa. Esto significa que:

- a) El sistema se encuentra en equilibrio.
- b) El proceso es imposible.
- c) Se forma  $\text{CO}_2$  espontáneamente.
- d) El  $\text{CO}_2$  se descompone espontáneamente.

(O.Q.L. La Rioja 2007)

La espontaneidad de un proceso viene dada por el valor de  $\Delta G$ . Si se cumple que  $\Delta G < 0$ , el proceso es espontáneo.

La respuesta correcta es la **c**.

5.143. Determina la temperatura de ebullición del agua a una presión de 100 mmHg si se supone que la variación estándar de entalpía se mantiene constante al variar la temperatura.

- a) 13°C
- b) 83°C
- c) 34°C
- d) 52°C
- e) 135°C

(Datos.  $\Delta_f H^\circ$  (298 K) en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ :  $\text{H}_2\text{O (l)} = -284,3$ ;  $\text{H}_2\text{O (v)} = -241,8$ )

(O.Q.N. Castellón 2008)

Se desea conocer la temperatura asociada al proceso:



La variación de entalpía del proceso es:

$$\Delta H^\circ = 1 \text{ mol H}_2\text{O (v)} \frac{-241,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}_2\text{O (v)}} - 1 \text{ mol H}_2\text{O (l)} \frac{-284,3 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}_2\text{O (l)}} = 42,5 \text{ kJ}$$

La ecuación de *Clausius-Clapeyron* relaciona la presión de vapor de un líquido con la temperatura:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Teniendo en cuenta que un líquido hierve ( $T_1 = T_{\text{eb}}$ ) cuando su presión de vapor se iguala a la presión atmosférica ( $p_1 = 760 \text{ mmHg}$ ):

$$\ln \frac{760}{100} = \frac{42,5}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left[ \frac{1}{T_{\text{eb}}} - \frac{1}{(100+273)} \right] \longrightarrow T_{\text{eb}} = 325 \text{ K} = 52^\circ\text{C}$$

La respuesta correcta es la **d**.

5.144. El hierro se obtiene por reducción del óxido de hierro (III) mineral con carbón, que es oxidado a dióxido de carbono. Determina, haciendo uso de los datos termodinámicos, a partir de que temperatura puede producirse el proceso, si la presión parcial del dióxido de carbono es 1 atm.

a) No puede determinarse sin conocer la entalpía del C y del Fe.

b) 1200 K

c) 2400 K

d) 818 K

e) 298 K

(Datos.  $\Delta_f H^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3) = -821 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_f H^\circ (\text{CO}_2) = -393 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $S^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3) = 88,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $S^\circ (\text{CO}_2) = 217,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $S^\circ (\text{C}) = 5,72 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $S^\circ (\text{Fe}) = 27,12 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Castellón 2008)

La ecuación química ajustada correspondiente a la obtención de Fe a partir de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum (v_i \cdot H_i^\circ)_{\text{productos}} - \sum (v_i \cdot H_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ = 3 \text{ mol CO}_2 \frac{-393 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CO}_2} - 2 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 \frac{-821 \text{ kJ}}{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3} = 463 \text{ kJ}$$

La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta S^\circ = \sum (v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{productos}} - \sum (v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

$$\Delta S^\circ = \left[ 3 \text{ mol CO}_2 \frac{217,4 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol CO}_2} + 4 \text{ mol Fe} \frac{27,12 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol Fe}} \right] - \left[ 2 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 \frac{88,8 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol Fe}_2\text{O}_3} + 3 \text{ mol C} \frac{5,72 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol C}} \right] = 565,92 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Relacionando las ecuaciones que permiten calcular la temperatura de equilibrio se obtiene:

$$\left. \begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ \Delta G^\circ &= -RT \ln K_p \end{aligned} \right\} \longrightarrow T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ - R \ln K_p}$$

Para esta reacción:

$$K_p = p_{\text{CO}_2} \longrightarrow K_p = 1$$

$$T = \frac{463 \text{ kJ}}{565,92 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = \mathbf{818 \text{ K}}$$

La respuesta correcta es la **d**.

5.145. La termodinámica nos describe la posibilidad de que tenga lugar un determinado proceso según el signo de  $\Delta H$  y de  $\Delta S$ . Si estamos estudiando unos procesos que tienen los signos de  $\Delta H$  y de  $\Delta S$  que se indican en la tabla:

Proceso	$\Delta H$	$\Delta S$
(I)	-	+
(II)	+	-
(III)	-	-
(IV)	+	+

¿Cuál de las siguientes afirmaciones es correcta?

- El proceso (I) es espontáneo y el proceso (II) tiene la posibilidad de serlo.
- Los procesos (II) y (III) son espontáneos y el proceso (IV) tiene la posibilidad de serlo.
- El proceso (III) es espontáneo y los procesos (I) y (II) tienen la posibilidad de serlo.
- El proceso (IV) es espontáneo y el proceso (I) tiene la posibilidad de serlo.
- El proceso (I) es espontáneo y los procesos (III) y (IV) tienen la posibilidad de serlo.

(O.Q.N. Castellón 2008)

El valor de la energía libre de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

que proporciona el criterio para decidir si un proceso es o no espontáneo. Así pues:

$$\Delta G > 0 \longrightarrow \text{proceso no espontáneo}$$

$$\Delta G < 0 \longrightarrow \text{proceso espontáneo.}$$

**Proceso (I)** se caracteriza por tener:

- $\Delta H < 0$ , es decir, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S > 0$  aumenta el desorden

Se trata de un proceso espontáneo a cualquier temperatura, ya que,  $|\Delta H| - |T\Delta S| < 0$ .

**Proceso (II)** se caracteriza por tener:

- $\Delta H > 0$ , es decir, se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S < 0$  disminuye el desorden

Se trata de un proceso no espontáneo a cualquier temperatura, ya que,  $|\Delta H| - |T\Delta S| > 0$ .

**Proceso (III)** se caracteriza por tener:

- $\Delta H < 0$ , es decir, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S < 0$  disminuye el desorden

Se trata de un proceso que es espontáneo solo a temperatura bajas, a las que se cumple que  $|\Delta H| - |T\Delta S| < 0$ .

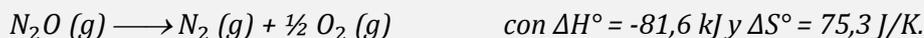
**Proceso (IV)** se caracteriza por tener:

- $\Delta H > 0$ , es decir, se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S > 0$  aumenta el desorden

Se trata de un proceso espontáneo solo a temperatura altas, a las que se cumple que  $|\Delta H| - |T\Delta S| < 0$ .

La respuesta correcta es la **e**.

5.146. Se tiene la reacción:



Con estos datos, puede afirmarse que:

- Al formarse 32 g de  $O_2$  en condiciones estándar se desprenden 81,6 kJ.
- La reacción solo será espontánea para temperaturas mayores que 298 K.
- La reacción solo será espontánea para temperaturas menores que 298 K.
- La reacción será espontánea a cualquier temperatura.
- La reacción seguirá una cinética de orden uno.

(O.Q.N. Castellón 2008)

a) Falso. La cantidad de calor que se desprende al formarse 32 g de  $O_2$  es:

$$32 \text{ g } O_2 \frac{1 \text{ mol } O_2}{32 \text{ g } O_2} \frac{-81,6 \text{ kJ}}{0,5 \text{ mol } O_2} = -40,8 \text{ kJ}$$

b-c) Falso. El valor de la energía libre de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

proporciona el criterio para decidir si un proceso es o no espontáneo. Así pues:

La reacción propuesta se caracteriza por tener:

- $\Delta H < 0$ , es decir, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S > 0$  aumenta el desorden

Se trata de una reacción que es espontánea a cualquier temperatura, ya que,

$$\Delta H - T\Delta S < 0.$$

d) **Verdadero**. De acuerdo con lo expuesto en el apartado anterior.

e) Falso. Los datos aportados no proporcionan información para predecir la cinética de la reacción.

La respuesta correcta es la **d**.

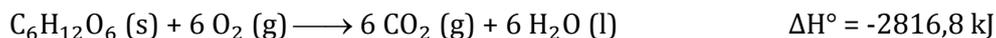
5.147. A una cierta temperatura la entalpía de combustión de la glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ ) es -2816,8 kJ/mol y la del etanol, ( $C_2H_5OH$ ), es -1366,9 kJ/mol. A esa temperatura, la entalpía correspondiente a la formación de un mol de etanol según la reacción:

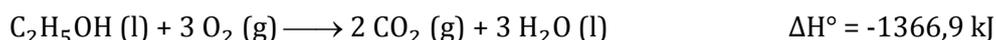


- 83,0 kJ
- 83,0 kJ
- 166,0 kJ
- 41,5 kJ
- 41,5 kJ

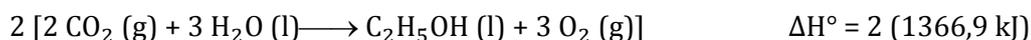
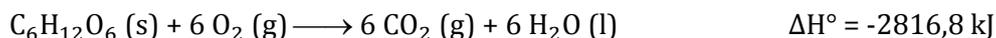
(O.Q.N. Castellón 2008)

Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a los datos proporcionados son:

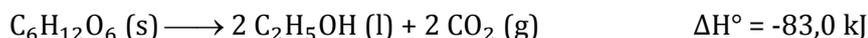




De acuerdo con la ley de Hess estas ecuaciones se pueden reescribir como:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



La cantidad de calor que se desprende en la producción de un mol de etanol es:

$$\frac{-83,0 \text{ kJ}}{2 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}} \rightarrow -41,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}$$

La respuesta correcta es la **d**.

5.148. Un sistema recibe una cantidad de calor de 3000 cal y el sistema realiza un trabajo de 5 kJ. ¿Cuál es la variación que experimenta su energía interna? (1 cal = 4,18 J).

- a) Aumenta en 8000 J
- b) Disminuye en 2000 J
- c) Disminuye en 7540 J
- d) Aumenta en 17540 J
- e) Aumenta en 7540 J

(O.Q.N. Castellón 2008) (O.Q.L. Castilla y León 2010)

De acuerdo con el 1<sup>er</sup> Principio de la Termodinámica la variación de energía interna de un sistema,  $\Delta E$ , se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta E = Q + W$$

Si el sistema modifica su energía interna es que entra o sale energía de él en forma de calor o trabajo.

Cuando el sistema gana energía  $\rightarrow \Delta E > 0$

Cuando el sistema pierde energía  $\rightarrow \Delta E < 0$

- Q representa el calor intercambiado por el sistema con el entorno.

Si el calor es absorbido por el sistema  $\rightarrow Q > 0$

Si el calor es desprendido por el sistema  $\rightarrow Q < 0$

- W representa el trabajo realizado sobre el sistema.

Si el trabajo es realizado por el sistema  $\rightarrow W < 0$ , ya que corresponde a una energía que abandona el sistema.

Si el trabajo es realizado contra el sistema  $\rightarrow W > 0$ , ya que corresponde a una energía que entra el sistema.

Sustituyendo los valores dados:

$$\Delta E = 3000 \text{ cal} \frac{4,18 \text{ J}}{1 \text{ cal}} + (-5000 \text{ J}) = 7540 \text{ J}$$

La respuesta correcta es la **e**.

5.149. La variación de entalpía para una reacción química es  $-94,6 \text{ kJ/mol}$  y la variación de entropía  $-181,1 \text{ J/mol K}$ . Supuestas constantes las magnitudes anteriores con la temperatura, señala la temperatura a partir de la cual dicha reacción es espontánea:

- a)  $T > 500 \text{ K}$
- b)  $T < 500 \text{ K}$
- c)  $T < 200 \text{ K}$
- d) No se puede calcular

(O.Q.L. Murcia 2008)

Se trata una reacción en la que se desprende calor ( $\Delta H < 0$ ) y disminuye el desorden ( $\Delta S < 0$ ). La espontaneidad en este tipo de reacciones depende del valor de la temperatura.

Una reacción es espontánea si  $\Delta G < 0$  y no espontánea si  $\Delta G > 0$ .

La relación entre  $\Delta S$  y  $\Delta H$  viene dada por la ecuación:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

La temperatura de equilibrio se calcula teniendo en cuenta que  $\Delta G = 0$ :

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-94600 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{-181 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}} = 522,7 \text{ K}$$

Si  $T < 522,7 \text{ K}$ , se cumple que:

$$|\Delta H| < |T\Delta S| \quad \text{entonces} \quad \Delta G < 0 \rightarrow \text{reacción espontánea}$$

La respuesta correcta es la **b**.

5.150. Si eres aficionado a la leche chocolateada y has observado el proceso que supone añadir a la leche el polvo, quizás te hayas dado cuenta de que durante el mismo se produce un aumento de temperatura. Se podría afirmar:

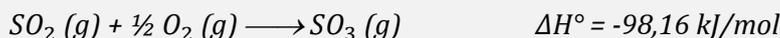
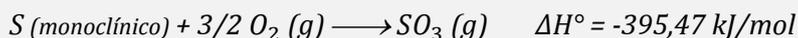
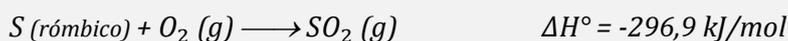
- a) Que ese aumento de temperatura se dará en mayor medida cuanto más polvo chocolateado añadas.
- b) Esto es consecuencia de que el proceso es endotérmico.
- c) Esto es consecuencia de que el proceso implica un aumento de entropía.
- d) Debe haber un error, puesto que este proceso no puede traer asociado un aumento de temperatura.

(O.Q.L. Murcia 2008)

Si se trata de un proceso exotérmico (aumenta la temperatura), cuanto más polvo chocolateado se añade, el aumento de temperatura será mayor.

La respuesta correcta es la **a**.

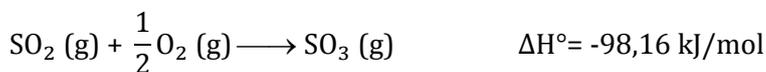
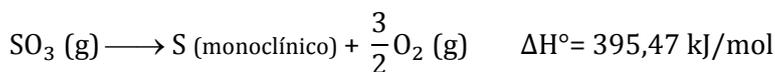
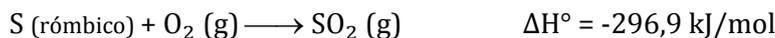
5.151. ¿Cuál es el  $\Delta H^\circ$  de la transformación:  $S$  (rómico)  $\longrightarrow S$  (monoclínico)?



- a)  $+401 \text{ J/mol}$
- b)  $-594,21 \text{ kJ/mol}$
- c)  $+44,27 \text{ kcal/mol}$
- d)  $-790,53 \text{ kJ/mol}$

(O.Q.L. Castilla y León 2008)

De acuerdo con la ley de *Hess*, las ecuaciones termoquímicas del enunciado se pueden reescribir como:



Sumando las ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **a**.

5.152. Sabiendo que a 40°C la presión de vapor del agua es 55,3 mmHg, la presión de vapor a 35°C es:

- a) 40,0 mmHg
- b) 202 mmHg
- c) 50 mmHg
- d) 42,0 mmHg

(Datos.  $\Delta_{\text{vap}}H (H_2O) = 44,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y se considera constante para este intervalo de temperatura;  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

(O.Q.L. Madrid 2008)

La ecuación de *Clausius-Clapeyron* relaciona la presión de vapor de un líquido con la temperatura:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Teniendo en cuenta que un líquido hierve ( $T_1 = T_{\text{eb}}$ ) cuando su presión de vapor se iguala a la presión atmosférica ( $p_1 = 1 \text{ atm}$ ), la expresión anterior queda como:

$$\ln p_2 = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left[ \frac{1}{T_{\text{eb}}} - \frac{1}{T_2} \right] + \ln p_1$$

Sustituyendo:

$$\ln p_2 = \frac{44,0}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left[ \frac{1}{(40+273)} - \frac{1}{(35+273)} \right] + \ln (55,3) \longrightarrow p_2 = 42,0 \text{ mmHg}$$

La respuesta correcta es la **d**.

5.153. La cantidad de energía necesaria para calentar una masa de hielo de 2,0 kg desde 0°C hasta 25°C es:

- a) 209 J
- b) 889 kJ
- c) 680 kJ
- d) 209 kJ

(Datos del  $H_2O$ :  $C_p = 4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ ;  $\Delta_{\text{fus}}H = 3,4 \cdot 10^2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ )

(O.Q.L. Madrid 2008)

Suponiendo un sistema aislado en el que no entra ni sale calor,  $Q_{\text{sistema}}$ :

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{fusión}} + Q_{\text{agua}}$$

donde:

$Q_{\text{fusión}} = \text{calor absorbido por el hielo para fundirse}$

$Q_{\text{agua}} = \text{calor absorbido por el agua para aumentar la temperatura}$

queda como:

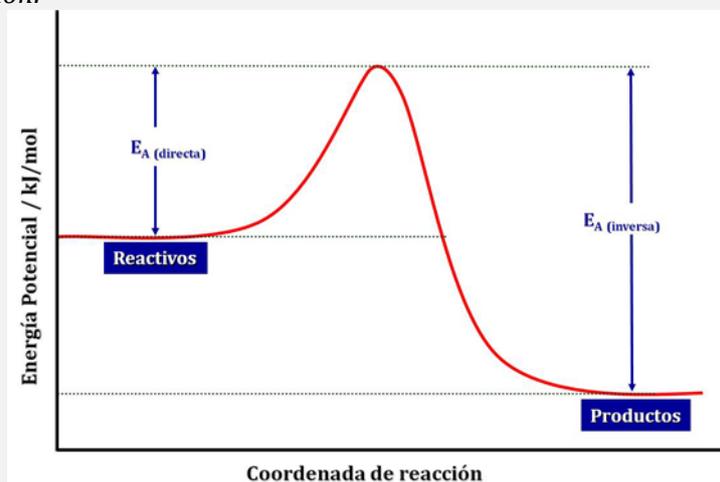
$$Q_{\text{sistema}} = (m \cdot \Delta_{\text{fus}}H) + (m \cdot C_p \cdot \Delta T)$$

Sustituyendo:

$$Q_{\text{sistema}} = \left[ 2 \cdot 10^3 \text{ g} \frac{3,4 \cdot 10^2 \text{ J}}{\text{g}} \right] + \left[ 2 \cdot 10^3 \text{ g} \frac{4,18 \text{ J}}{\text{g} \cdot \text{K}} (25 - 0) \text{ K} \right] \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = \mathbf{889 \text{ kJ}}$$

La respuesta correcta es la **b**.

5.154. En el siguiente diagrama, la entalpía de reacción se puede calcular mediante la siguiente expresión:



- a)  $\Delta H = E_A (\text{directa}) - E_A (\text{inversa})$   
 b)  $\Delta H = E_A (\text{inversa})$   
 c)  $\Delta H = E_A (\text{directa}) + E_A (\text{inversa})$   
 d)  $\Delta H = E_A (\text{directa})$

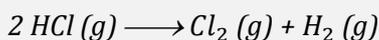
(O.Q.L. Madrid 2008)

Como se deduce del diagrama entálpico propuesto, la variación de entalpía de la reacción puede calcularse a partir de la expresión:

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

La respuesta correcta es la **a**.

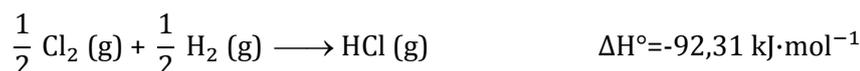
5.155. Sabiendo que la entalpía de formación estándar del HCl (g) a 298 K es  $-92,31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , calcula la entalpía estándar de la siguiente reacción:



- a)  $-92,31 \text{ kJ}$   
 b)  $184,62 \text{ kJ}$   
 c)  $92,31 \text{ kJ}$   
 d) No se puede calcular solo con este dato.

(O.Q.L. Madrid 2008)

La ecuación correspondiente a la formación de HCl (g) es:



por tanto, la entalpía asociada a la reacción:



La respuesta correcta es la **b**.

5.156. ¿Cuál de las siguientes reacciones se produce con un aumento de entropía?

- a)  $2 \text{CO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow 2 \text{CO}_2 (\text{g})$   
 b)  $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{s})$   
 c)  $\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq}) \longrightarrow \text{AgCl} (\text{s})$   
 d)  $2 \text{CaO} (\text{s}) \longrightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{Ca} (\text{s})$

(O.Q.L. Madrid 2008)

El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ_{\text{gas}} > S^\circ_{\text{líquido}} > S^\circ_{\text{sólido}}$$

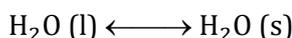
La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

$$\Delta S^\circ = \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{productos}} - \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

a) Falso. En la ecuación correspondiente a la combustión del CO, al final hay menos moles de gas que al principio, por tanto se cumple que:

$$\Delta_r S^\circ < 0 \quad \text{ya que} \quad \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{(productos)}} < \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{(reactivos)}}$$

b) Falso. La ecuación correspondiente a la congelación del agua es:



La variación de entropía correspondiente al proceso es:

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ_{\text{H}_2\text{O} (\text{s})} - S^\circ_{\text{H}_2\text{O} (\text{l})}$$

donde,  $S^\circ_{\text{H}_2\text{O} (\text{s})} < S^\circ_{\text{H}_2\text{O} (\text{l})}$ , por tanto,  $\Delta S^\circ < 0$ . Se produce un descenso de entropía en el sistema.

c) Falso. En la ecuación correspondiente a la formación de precipitado de AgCl, se forma un sólido cristalino a partir de disoluciones acuosas, por tanto se cumple que:

$$\Delta_r S^\circ < 0 \quad \text{ya que} \quad \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{productos}} < \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

d) **Verdadero**. En la ecuación correspondiente a la descomposición del CaO (s) se forma otro sólido y se desprende un gas, por tanto se cumple que:

$$\Delta_r S^\circ > 0 \quad \text{ya que} \quad \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{productos}} > \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

La respuesta correcta es la **d**.

5.157. Para una reacción espontánea, indica cuál de las siguientes proposiciones es cierta:

- a) Es siempre una reacción exotérmica.  
 b) Se realiza siempre con aumento de entropía.  
 c) Puede ser endotérmica o exotérmica.  
 d) Provoca siempre una disminución de la entropía del universo.

(O.Q.L. Castilla y León 2008)

La espontaneidad de una reacción viene determinada por el valor de  $\Delta G$  que a su vez depende de los valores de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  de acuerdo con la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

a) Falso. En una reacción exotérmica,  $\Delta H < 0$ , lo cual no implica que  $\Delta G < 0$  ya que si  $\Delta S < 0$  a temperatura suficientemente elevada se cumple que  $\Delta G > 0$  y entonces la reacción es no espontánea.

b) Falso. En una reacción en la que aumenta el desorden,  $\Delta S > 0$ , si  $\Delta H > 0$  a temperatura suficientemente baja se cumple que  $\Delta G > 0$  y entonces la reacción es no espontánea.

c) **Verdadero.**

▪ Una reacción que se caracteriza por tener  $\Delta H < 0$  (exotérmica) y  $\Delta S > 0$  (aumenta el desorden) es espontánea a cualquier temperatura, ya que,  $\Delta G < 0$ .

▪ Una reacción que se caracteriza por tener  $\Delta H < 0$  (exotérmica) y  $\Delta S < 0$  (disminuye el desorden) es espontánea a temperaturas bajas, ya que,  $\Delta G < 0$ .

▪ Una reacción que se caracteriza por tener  $\Delta H > 0$  (endotérmica) y  $\Delta S > 0$  (aumenta el desorden) es espontánea a temperaturas altas, ya que,  $\Delta G < 0$ .

d) Falso. De acuerdo con el 2º Principio de la Termodinámica "en una reacción espontánea aumenta la entropía del universo":

$$\Delta_{\text{total}}S = \Delta_{\text{sistema}}S + \Delta_{\text{entorno}}S > 0$$

La respuesta correcta es la **c**.

5.158. Sea la siguiente reacción llevada a cabo a 298 K:



Si las entalpías estándar de formación del NO, del H<sub>2</sub>O y del NH<sub>3</sub> son, respectivamente 90, -242 y -46 kJ/mol; el calor de reacción a presión constante cuando reacciona 250 g de NH<sub>3</sub> es:

a) 0 kJ

b) -454 kJ

c) 454 kJ

d) -3338 kJ

(Masas atómicas. N = 14; H = 1)

(O.Q.L. Asturias 2008)

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \sum (v_i \cdot H_i^\circ)_{\text{productos}} - \sum (v_i \cdot H_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ = 3 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-242 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 2 \text{ mol NO} \frac{90 \text{ kJ}}{\text{mol NO}} - 2 \text{ mol NH}_3 \frac{-46 \text{ kJ}}{\text{mol NH}_3} = -454 \text{ kJ}$$

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del O<sub>2</sub> (g), ya que por convenio, las entalpías de formación de los elementos en su forma más estable en condiciones estándar son nulas.

El calor referido a 250 g de NH<sub>3</sub> es:

$$250 \text{ g NH}_3 \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17 \text{ g NH}_3} \frac{-454 \text{ kJ}}{2 \text{ mol NH}_3} = -3338 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **d**.

5.159. Dado el siguiente proceso de disolución del hidróxido de sodio en agua:



se puede afirmar que:

- Es un proceso endotérmico y espontáneo.
- Es un proceso exotérmico y espontáneo.
- Es un proceso exotérmico, pero no podemos asegurar que sea espontáneo.
- Es un proceso exotérmico, y es espontáneo el proceso inverso.

(O.Q.L. Asturias 2008)

Se trata de un proceso exotérmico ( $\Delta H < 0$ ) en el que además aumenta el desorden ( $\Delta S > 0$ ), ya que se pasa de un estado sólido más ordenado a una disolución acuosa en el que existe más desorden.

La espontaneidad de un proceso viene determinada por el valor de  $\Delta G$  que a su vez depende de los valores de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  de acuerdo con la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

En este caso se cumple que  $\Delta G < 0$  a cualquier temperatura.

La respuesta correcta es la **b**.

5.160. Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- Toda reacción exotérmica es espontánea.
  - Cuando un sistema gaseoso se expande disminuye su energía interna.
- Las dos son correctas.
  - Las dos son no correctas.
  - La primera es correcta y la segunda no.
  - La segunda es correcta y la primera no.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2008)

i) Falso. El valor de la energía libre de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

para un proceso espontáneo  $\Delta G < 0$ .

Un proceso que se caracteriza por tener:

- $\Delta H < 0$ , es decir, se desprende calor (exotérmico)
- Si  $\Delta S < 0$  (disminuye el desorden) cuando la temperatura es lo suficientemente baja, entonces se puede cumplir que:

$$|\Delta H| > |T\Delta S| \quad \text{entonces} \quad \Delta G < 0 \rightarrow \text{reacción espontánea}$$

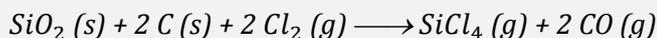
ii) Verdadero. De acuerdo con el Primer Principio de la Termodinámica, la relación entre  $\Delta E$  y  $\Delta H$  viene dada por la expresión:

$$\Delta E = \Delta H - \Delta n RT$$

donde  $\Delta n$  es la variación en el número de moles gaseosos entre productos y reactivos. Si el sistema se expande, entonces  $\Delta n > 0$ , por lo que pierde energía interna en forma de trabajo.

La respuesta correcta es la **d**.

5.161. En la reacción:



se sabe que  $\Delta H^\circ = 33 \text{ kJ}$  y  $\Delta S^\circ = 226 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ . Calcula a partir de qué temperatura será espontánea la reacción.

a) A partir de 100 K.

b) A partir de 250 K.

c) A partir de 146 K.

d) A partir de 300 K.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2008)

La ecuación que relaciona  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  y permite calcular la temperatura de equilibrio es:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

En el equilibrio se cumple que  $\Delta G = 0$ :

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{33 \text{ kJ}}{226 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}} \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = \mathbf{146 \text{ K}}$$

La respuesta correcta es la **c**.

5.162. Calcula el calor de combustión del carbono a monóxido de carbono, sabiendo que los calores de combustión del carbono a dióxido de carbono y el de combustión del monóxido de carbono son, respectivamente,  $-393,5 \text{ kJ}$  y  $-283 \text{ kJ}$ .

a)  $-110,5 \text{ kJ}$

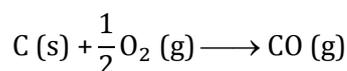
b)  $-221,6 \text{ kJ}$

c)  $340,0 \text{ kJ}$

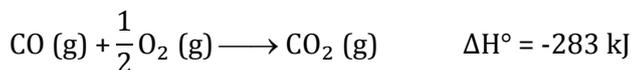
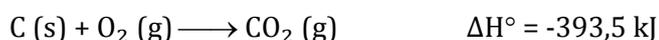
d)  $-123,5 \text{ kJ}$

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2008)

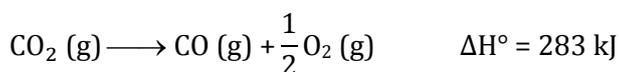
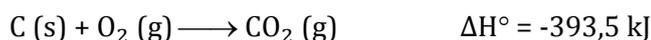
La ecuación química correspondiente a la combustión del C (s) a CO (g) es:



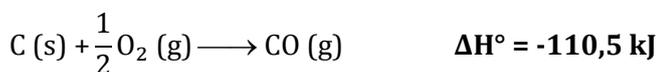
Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a los datos del problema son:



De acuerdo con la ley de Hess, ambas ecuaciones se pueden reescribir como:



Sumando ambas se obtiene:



La respuesta correcta es la **a**.

5.163. Solo una de las siguientes afirmaciones es correcta.

- a) Para un proceso que transcurre a volumen constante, la variación de energía interna ( $\Delta U$ ) es igual al calor absorbido por el sistema.  
 b)  $\Delta U$  es la función que mide la energía de todas las reacciones que se realizan en un laboratorio.  
 c) Para toda transformación química se verifica que  $\Delta H \gg \Delta U$ .  
 d) La relación entre  $\Delta H$  y  $\Delta U$  viene dada por la expresión:  $\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$  para la reacción:  $CH_4(g) + 2 O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2 H_2O(l)$  el valor de  $\Delta n = 0$ .  
 e) Para la misma reacción del apartado d),  $\Delta n = 2$ .

(O.Q.L. Canarias 2008)

a) **Verdadero**. La variación de energía interna ( $\Delta U$ ) en un proceso a volumen constante coincide con el calor absorbido por el sistema en esas condiciones.

b) Falso. No porque en un laboratorio los procesos se pueden realizar a presión constante (sistema abierto) y no siempre a volumen constante (sistema cerrado).

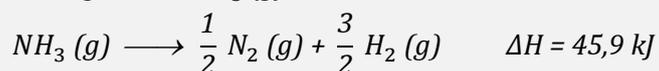
c) Falso. La relación entre  $\Delta H$  y  $\Delta U$  viene dada por la expresión:  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ . En los procesos en que intervienen solo sólidos o líquidos puros (fases condensadas), como  $\Delta V = 0$ , el término  $p\Delta V$  se anula y entonces  $\Delta H = \Delta U$ , pero nunca  $\Delta H \gg \Delta U$ .

d) Falso. El término  $\Delta n$  representa la variación en el número de moles gaseosos implicados en la reacción que en este caso es  $\Delta n \neq 0$ .

e) Falso. Teniendo en cuenta que  $\Delta n = \text{moles gas productos} - \text{moles gas reactivos}$ , en la reacción indicada se tiene que:  $\Delta n = 1 - 2 = -1$ .

La respuesta correcta es la **a**.

5.164. Escoge la respuesta adecuada para completar la frase. La reacción de descomposición del amoníaco gaseoso,  $NH_3(g)$ , es:

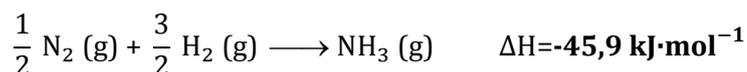


La ecuación y el valor de la entalpía demuestran que la formación del  $NH_3(g)$ :

- a) Desprende 45,9 kJ por cada mol de  $NH_3$  formado.  
 b) Desprende 23 kJ por cada mol de  $NH_3$  empleado.  
 c) Absorbe 45,9 kJ por cada mol de  $NH_3$  formado.  
 d) Absorbe 23 kJ por cada mol de  $NH_3$  empleado.

(O.Q.L. La Rioja 2008)

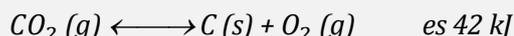
La ecuación termoquímica correspondiente a la formación de  $NH_3(g)$ , proceso opuesto al propuesto, la descomposición del  $NH_3(g)$ , es:



Se trata de un proceso **exotérmico en el que se desprende calor**.

La respuesta correcta es la **a**.

5.165. A una determinada temperatura, el valor de  $\Delta G$  para la reacción:



¿Cuál de las siguientes afirmaciones es cierta?

- a) El sistema está en equilibrio.
- b) El proceso es exotérmico.
- c) El  $\text{CO}_2$  se forma espontáneamente.
- d) El  $\text{CO}_2$  se descompone espontáneamente.

(O.Q.L. La Rioja 2008)

- a) Falso. Un proceso está en equilibrio cuando  $\Delta G^\circ = 0$ .
- b) Falso. El valor de  $\Delta G = 42 \text{ kJ}$  indica que  $\Delta H > T\Delta S$ . Como se trata de un proceso en el que disminuye el desorden,  $\Delta S < 0$ , por tanto, es preciso que  $\Delta H > 0$ .
- c) **Verdadero.** En un proceso espontáneo se cumple que  $\Delta G < 0$ , por tanto, si en la descomposición del  $\text{CO}_2$ ,  $\Delta G > 0$ , en el proceso opuesto, la formación del  $\text{CO}_2$ ,  $\Delta G < 0$ , luego se trata de un **proceso espontáneo**.
- d) Falso. De acuerdo con lo expuesto en el apartado anterior.

La respuesta correcta es la c.

5.166. El punto de ebullición normal del isoctano ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ), un componente de la gasolina, es  $99,2^\circ\text{C}$  y su entalpía de vaporización,  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$  es  $35,76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La presión de vapor a  $30^\circ\text{C}$  es:

- a) 0,002 atm
- b) 14,0 atm
- c) 0,071 atm
- d) 0,020 atm
- e) 2,6 atm

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Ávila 2009)

La ecuación de *Clausius-Clapeyron* relaciona la presión de vapor de un líquido con la temperatura:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Teniendo en cuenta que un líquido hierve ( $T_1 = T_{\text{eb}}$ ) cuando su presión de vapor se iguala a la presión atmosférica ( $p_1 = 1 \text{ atm}$ ), la expresión anterior queda como:

$$\ln p_2 = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left[ \frac{1}{T_{\text{eb}}} - \frac{1}{T_2} \right] + \ln p_1$$

Sustituyendo:

$$\ln p_2 = \frac{35,76}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left[ \frac{1}{(99,2+273)} - \frac{1}{(30+273)} \right] \longrightarrow p_2 = \mathbf{0,071 \text{ atm}}$$

La respuesta correcta es la c.

5.167. ¿Cuánto calor, expresado en kJ, se desprende en la de combustión de 50,0 L de  $C_4H_{10}$  (g) medidos en condiciones estándar ( $25^\circ C$  y 1 atm)?  $\Delta_{com}H^\circ (C_4H_{10}) = -2877 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

a)  $1,438\cdot 10^3 \text{ kJ}$

b)  $5,887\cdot 10^3 \text{ kJ}$

c)  $2,887\cdot 10^3 \text{ kJ}$

d)  $1,438\cdot 10^5 \text{ kJ}$

e)  $2,887\cdot 10^5 \text{ kJ}$

(Dato.  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Ávila 2009)

El número de moles de  $C_4H_{10}$  es:

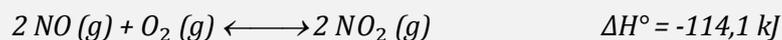
$$n = \frac{1 \text{ atm}\cdot 50 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (25+273) \text{ K}} = 2,05 \text{ mol } C_4H_{10}$$

El calor desprendido es:

$$2,05 \text{ mol } C_4H_{10} \frac{-2877 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_4H_{10}} = -5,887\cdot 10^3 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **b**.

5.168. Para la siguiente reacción se conoce la entalpía de reacción:



Se puede afirmar que esta reacción es:

a) No es espontánea a cualquier temperatura.

b) Espontánea a cualquier temperatura.

c) Espontánea solo a temperaturas bajas.

d) Espontánea solo a temperaturas altas.

e) Endoentrópica.

(O.Q.N. Ávila 2009)

El valor de la energía libre de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

Permite determinar la espontaneidad de un proceso. Si éste es espontáneo se cumple que  $\Delta G^\circ < 0$  y si es no espontáneo,  $\Delta G^\circ > 0$ .

Este proceso se caracteriza por tener:

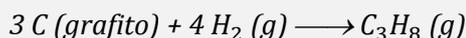
- $\Delta H^\circ < 0$ , es decir, se desprende calor (exotérmico)
- Si  $\Delta S < 0$  (disminuye el desorden) ya que se pasa de más a menos moles de gas.

Cuando la temperatura es lo suficientemente baja, entonces se puede cumplir que:

$$|\Delta H| > |T\Delta S| \quad \text{entonces} \quad \Delta G < 0 \rightarrow \text{reacción espontánea}$$

La respuesta correcta es la **c**.

5.169. Determina el calor de reacción del siguiente proceso:



a) +4544 kJ

b) -4544 kJ

c) +104 kJ

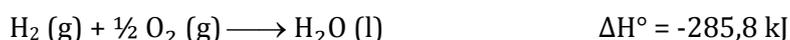
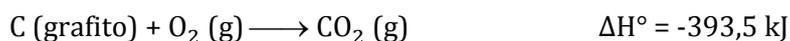
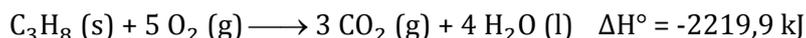
d) -104 kJ

e) -208 kJ

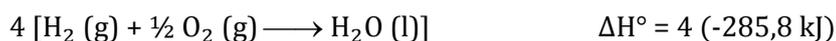
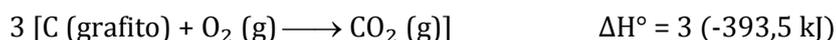
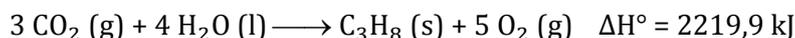
Datos.  $\Delta_{\text{com}}H^\circ$  (kJ·mol<sup>-1</sup>): C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (g) = -2219,9; C(grafito) = -393,5; H<sub>2</sub> (g) = -285,8.

(O.Q.N. Ávila 2009)

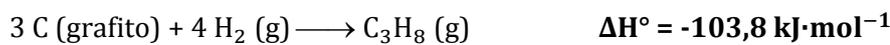
Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a los datos proporcionados son:



De acuerdo con la ley de Hess estas ecuaciones se pueden reescribir como:



Sumando estas ecuaciones se obtiene:



La respuesta correcta es la **d**.

5.170. En un calorímetro, se determina el calor de neutralización haciendo reaccionar 10 mL de HNO<sub>3</sub> 13 M con 350 mL de NaOH 0,5 M produciéndose un desprendimiento de calor de 7,54 kJ. La entalpía molar de neutralización,  $\Delta_N H$ , es:

a) -7,54 kJ

b) -58,0 kJ

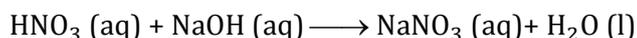
c) -43,1 kJ

d) -3,77 kJ

e) -1,35 kJ

(O.Q.N. Ávila 2009)

La ecuación química correspondiente a la reacción de neutralización dada es:



El número de moles de cada reactivo es:

$$10 \text{ mL HNO}_3 \text{ 13 M} \frac{13 \text{ mol HNO}_3}{10^3 \text{ mL HNO}_3 \text{ 13 M}} = 0,13 \text{ mol HNO}_3$$

$$350 \text{ mL NaOH 0,5 M} \frac{0,5 \text{ mol NaOH}}{10^3 \text{ mL NaOH 0,5 M}} = 0,175 \text{ mol NaOH}$$

Como la reacción es mol a mol el HNO<sub>3</sub> que se encuentra en menor cantidad es el reactivo limitante.

La entalpía de neutralización es:

$$\frac{-7,54 \text{ kJ}}{0,13 \text{ mol HNO}_3} = -58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **b**.

5.171. En la zona levantina ha sido habitual utilizar botijos para refrescar el agua en verano. Este efecto se basa en la idea de que el recipiente es poroso, lo que permite que una pequeña cantidad de agua acceda a la superficie y allí se evapore. Por tanto el proceso de evaporación:

- Ha de ser exotérmico.
- Debe tener una  $\Delta G > 0$ .
- Se produce y tiene lugar una disminución de la entropía.
- Le quita calor al agua del interior y por tanto ésta se refresca.

(O.Q.L. Murcia 2009)

a) Falso. En la evaporación, el  $\text{H}_2\text{O}$  (l) se convierte en  $\text{H}_2\text{O}$  (g) y para ello deben romperse enlaces de intermoleculares de hidrógeno para lo que se requiere energía.

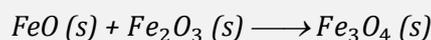
b) Falso. La evaporación del  $\text{H}_2\text{O}$  es un proceso espontáneo que transcurre con absorción de calor ( $\Delta H > 0$ ) y aumento del desorden ( $\Delta S > 0$ ). Como el término  $|\Delta S|$  es mayor que el término  $|\Delta H|$ , entonces  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$  y el proceso es espontáneo.

c) Falso. En la evaporación, el  $\text{H}_2\text{O}$  (l) se convierte en  $\text{H}_2\text{O}$  (g), por lo que aumenta el desorden del sistema ( $\Delta S$ ).

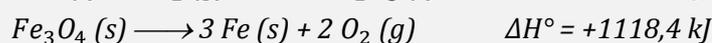
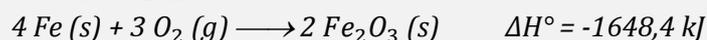
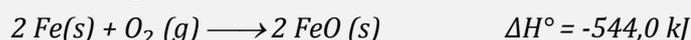
d) **Verdadero**. En la evaporación, la energía para romper los enlaces intermoleculares de hidrógeno la aporta el  $\text{H}_2\text{O}$  (l) lo que hace que descienda su temperatura.

La respuesta correcta es la **d**.

5.172. Determina el calor de reacción para el proceso:



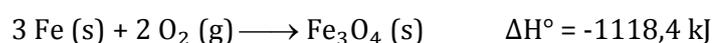
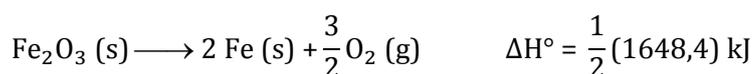
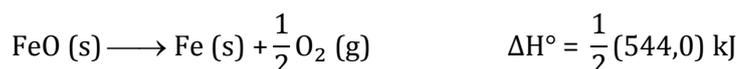
a partir de los siguientes datos:



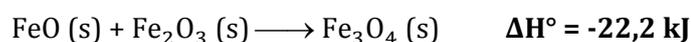
- 1074,0 kJ
- 22,2 kJ
- +249,8 kJ
- +2214,6 kJ

(O.Q.L. La Rioja 2009)

De acuerdo con la ley de Hess, las ecuaciones dadas se pueden reescribir como:

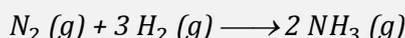


Sumando todas se obtiene:



La respuesta correcta es la **b**.

5.173. Utiliza las energías de enlace de la tabla para estimar la  $\Delta H^\circ$  de la reacción:



Enlace	H-H	H-N	N-N	N=N	N≡N
$E (\text{kJ mol}^{-1})$	436	386	193	418	941

- a) -995 kJ  
b) -590 kJ  
c) -67 kJ  
d) 815 kJ

(O.Q.L. La Rioja 2009)

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum(v_i \cdot E_i)_{\text{enlaces formados}} - \sum(v_i \cdot E_i)_{\text{enlaces rotos}}$$

En la reacción propuesta se forman 6 moles de enlaces N-H, mientras que se rompen 3 mol de enlaces H-H y 1 mol de enlaces N≡N.

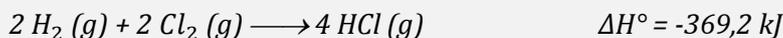
Considerando que la energía de enlace es energía desprendida en la formación de un mol de enlaces (negativa), la variación de entalpía asociada a la reacción dada es:

$$\Delta H^\circ = [6 \cdot E_{\text{N-H}}] - [E_{\text{N}\equiv\text{N}} + 3 E_{\text{H-H}}]$$

$$\Delta H^\circ = [6 (-386 \text{ kJ})] - [(-941 \text{ kJ}) + 3 (-436 \text{ kJ})] = \mathbf{-67 \text{ kJ}}$$

La respuesta correcta es la **c**.

5.174. Considera la siguiente ecuación química y su valor de entalpía asociada:



¿Cuál de las siguientes afirmaciones es **INCORRECTA**?

- a) Si se considera la reacción inversa, el valor de  $\Delta H^\circ$  es +369,2 kJ.  
b) El valor de  $\Delta H^\circ$  será -369,2 kJ si el HCl se produce en fase líquida.  
c) Los cuatro enlaces HCl son más fuertes que los cuatro enlaces  $\text{H}_2$  y  $\text{Cl}_2$ .  
d) Se desprenderá una energía de 92,3 kJ cuando se produzca 1 mol de HCl.

(O.Q.L. La Rioja 2009)

a) Correcto. Si la reacción dada es exotérmica ( $\Delta H^\circ < 0$ ), la reacción inversa será endotérmica ( $\Delta H^\circ > 0$ ).

b) **Incorrecto**. Si se produce HCl (l) se desprende el calor correspondiente al cambio de estado, por tanto, el valor de  $\Delta H^\circ$  será todavía menor.

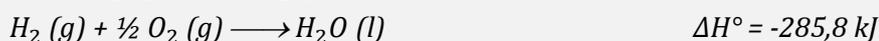
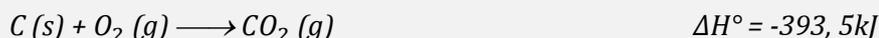
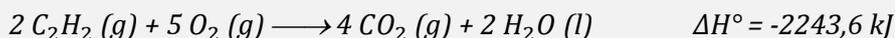
c) Correcto. Si la reacción dada es exotérmica ( $\Delta H^\circ < 0$ ) quiere decir que se libera más calor al formarse los enlaces en el HCl (son más fuertes) que el que se precisa para romper los enlaces en el  $\text{H}_2$  y  $\text{Cl}_2$  (son más débiles).

d) Correcto. La entalpía de formación del HCl (g) es:

$$\frac{-369,2 \text{ kJ}}{4 \text{ mol HCl}} = -92,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **b**.

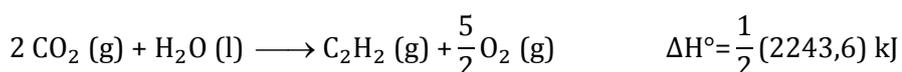
5.175. Indica cuál es la entalpía estándar de formación del acetileno en  $\text{kJ mol}^{-1}$  sabiendo que:



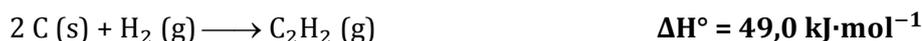
- a) 49,0
- b) 98,0
- c) 1121,8
- d) 1564,3

(O.Q.L. La Rioja 2009)

De acuerdo con la ley de Hess, las ecuaciones dadas se pueden reescribir como:



Sumando todas se obtiene:



La respuesta correcta es la **a**.

5.176. ¿Cuánto calor hace falta para elevar la temperatura de 7,35 g de agua de  $21^\circ\text{C}$  a  $98^\circ\text{C}$ ?

- a) 2360 J
- b) 1850 J
- c) 2150 J
- d) 3600 J

(Dato.  $C_e$  del agua =  $4,18 \text{ J/K}\cdot\text{g}$ )

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2009) (O.Q.L. Castilla-La Mancha 2010)

Experimentalmente, se ha determinado que la cantidad de calor intercambiada por un sistema viene dada por la expresión:

$$Q = m \cdot C_e \cdot \Delta T$$

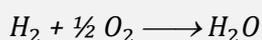
Sustituyendo:

$$Q = 7,35 \text{ g} \frac{4,18 \text{ J}}{\text{g}\cdot\text{K}} (98 - 21) \text{ K} = 2366 \text{ J}$$

La respuesta correcta es la **a**.

(Esta cuestión es similar a la propuesta en Extremadura 2005).

5.177. Calcular la diferencia entre  $Q_p$  y  $Q_v$  a  $298 \text{ K}$  para la reacción:



- a) 3,7 kJ/mol
- b) 6,4 kJ/mol
- c) 1,4 kJ/mol
- d) 5,1 kJ/mol

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ )

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

La relación entre  $Q_p$  y  $Q_v$  viene dada por la expresión:

$$Q_p = Q_v + \Delta n RT \quad \longrightarrow \quad Q_p - Q_v = \Delta n RT$$

Sustituyendo:

$$\Delta n RT = [0 - (1 + \frac{1}{2})] \frac{8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} 298 \text{ K} = -3,7 \text{ kJ/mol}$$

La respuesta correcta es la **a**.

5.178. Señalar el enunciado correcto:

- a) En todos los procesos espontáneos los sistemas tienden al máximo de entropía.
- b) En todos los procesos espontáneos los sistemas tienden al máximo de energía libre.
- c) Todos los procesos espontáneos son exotérmicos.
- d) Las reacciones con  $\Delta H^\circ$  positivo y  $\Delta S^\circ$  positivo nunca pueden ser espontáneas.

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

Una reacción es espontánea si  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ < 0$ .

- a) Falso. De acuerdo con la 2ª ley de la Termodinámica, en un proceso espontáneo existe un aumento de entropía total.
- b) Falso. Un proceso es espontáneo si  $\Delta G^\circ < 0$ .
- c) Falso. Si  $\Delta H^\circ < 0$  el valor de  $\Delta G^\circ$  depende de cuál de los términos  $|\Delta H^\circ|$  o  $|T\Delta S^\circ|$  sea mayor, es decir depende de cuál sea el valor de T.
  - Si  $\Delta S^\circ > 0$  el proceso es espontáneo a cualquier temperatura.
  - Si  $\Delta S^\circ < 0$  el proceso solo es espontáneo si la temperatura es lo suficientemente baja para que se cumpla que  $|\Delta H^\circ| < |T\Delta S^\circ|$  y entonces  $\Delta G^\circ < 0$  y la reacción sea espontánea.
- d) Falso. Si  $\Delta H^\circ > 0$  y  $\Delta S^\circ > 0$ , a altas temperaturas se cumple que  $|\Delta H^\circ| < |T\Delta S^\circ|$  y entonces  $\Delta G^\circ < 0$  y la reacción es espontánea.

Ninguna respuesta es correcta.

5.179. En una reacción  $A \rightleftharpoons B$  se determina que, a presión y temperatura constantes, la reacción es espontánea y endotérmica. Se deduce que:

- a) Puesto que el proceso es endotérmico, la reacción no puede ser espontánea.
- b) El calor de formación de A es más positivo que el de B.
- c) B tiene una estructura más ordenada que A.
- d) B tiene una estructura menos ordenada que A.

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

El criterio de espontaneidad de un proceso se discute de acuerdo con el valor de  $\Delta G$ . Éste se calcula mediante la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad \longrightarrow \quad \text{proceso espontáneo}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0 \quad \longrightarrow \quad \text{proceso no espontáneo}$$

- a) Falso. Si  $\Delta H > 0$  y  $\Delta G < 0$ , entonces el valor de  $T\Delta S$  determina la espontaneidad. Si  $\Delta S > 0$  a temperaturas altas se cumple que  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ , entonces  $\Delta G < 0$ , y la reacción es espontánea.

b) Falso. La entalpía de la reacción se calcula mediante la expresión:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta H_B^\circ - \Delta H_A^\circ$$

Si  $\Delta_r H^\circ > 0$ , quiere decir que  $\Delta H_B^\circ > \Delta H_A^\circ$ .

c) Falso. La entropía de la reacción se calcula mediante la expresión:

$$\Delta_r S^\circ = S_B^\circ - S_A^\circ$$

Como se ha visto en el apartado a),  $\Delta_r S^\circ > 0$ , lo que quiere decir que  $S_B^\circ > S_A^\circ$ .

c) **Verdadero**. Según se ha demostrado en el apartado anterior.

La respuesta correcta es la **d**.

5.180. Un estudiante mezcla 100 mL de disolución de NaOH 0,5 mol·L<sup>-1</sup> con 100 mL de disolución de HCl 0,5 mol·L<sup>-1</sup> en un recipiente aislado y se observa un incremento de temperatura de  $\Delta T_1$ . Cuando se repite el experimento usando 200 mL de cada disolución se observa un cambio de temperatura  $\Delta T_2$ . Si el calor no es absorbido ni por los alrededores ni por el recipiente donde ocurre la reacción la relación entre  $\Delta T_1$  y  $\Delta T_2$  es:

- a)  $\Delta T_2 = \Delta T_1$
- b)  $\Delta T_2 = 0,5 \Delta T_1$
- c)  $\Delta T_2 = 2 \Delta T_1$
- d)  $\Delta T_2 = 4 \Delta T_1$

(O.Q.L. C. Valenciana 2009)

Se trata de una reacción de neutralización en la que en ambos experimentos se utilizan cantidades estequiométricas y se cumple que:

$$Q_{\text{absorbido disolución}} = Q_{\text{desprendido neutralización}}$$

Llamando x al calor desprendido en la neutralización del experimento 1, el calor desprendido en el experimento 2 será 2x, ya que en éste se utiliza doble cantidad de reactivos.

Llamando C al calor específico de la disolución y considerando que V es el volumen disolución utilizado, el calor absorbido por la misma es:

$$Q = V \cdot C \cdot \Delta T_i$$

La variación de temperatura en cada uno de los experimentos es:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta T_1 = \frac{x}{V \cdot C} \\ \Delta T_2 = \frac{2x}{2V \cdot C} \end{array} \right\} \longrightarrow \Delta T_2 = \Delta T_1$$

La respuesta correcta es la **a**.

5.181. La energía reticular se representa por la siguiente ecuación:

- a)  $Mg (g) \longrightarrow Mg (s) \quad \Delta H^\circ < 0$
- b)  $O_2 (g) \longrightarrow 2 O (g) \quad \Delta H^\circ > 0$
- c)  $Mg (s) + \frac{1}{2} O_2 (g) \longrightarrow MgO (s) \quad \Delta H^\circ < 0$
- d)  $Mg (s) + \frac{1}{2} O_2 (g) \longrightarrow MgO (s) \quad \Delta H^\circ > 0$
- e)  $Mg^{2+} (g) + O^{2-} (g) \longrightarrow MgO (s) \quad \Delta H^\circ < 0$

(O.Q.L. C. Valenciana 2009)

a) Falso. El proceso corresponde al calor de deposición del magnesio.

- b) Falso. El proceso corresponde al calor de disociación del oxígeno.
- c) Falso. El proceso corresponde al calor de formación del óxido de magnesio.
- d) Falso. El proceso corresponde al calor de formación del óxido de magnesio, pero el valor debe ser negativo, ya que se forma un sólido a temperatura ambiente.
- e) **Verdadero**. Por definición, la energía reticular es la que se desprende cuando se forma un mol de sustancia cristalina a partir de los iones que la integran en estado gaseoso.

La respuesta correcta es la **e**.

5.182. La representación gráfica de  $\ln p^\circ$  (presión de vapor de un líquido puro) frente a  $1/T$  para un intervalo pequeño de temperatura es una línea recta. Se puede afirmar que:

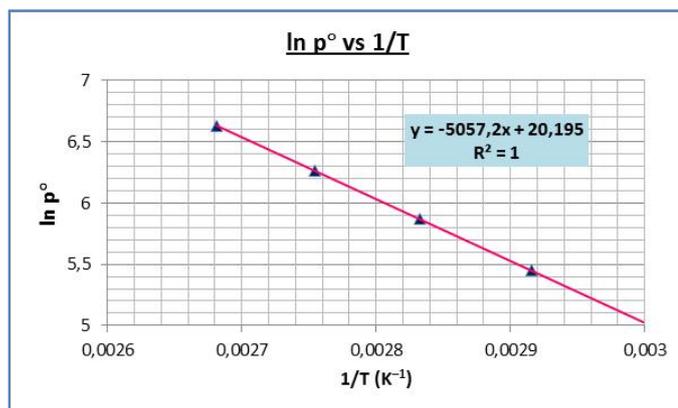
- a) La pendiente es proporcional a la entalpía de vaporización.
- b) La pendiente es igual a la entalpía de vaporización.
- c) La ordenada en el origen es proporcional a la entalpía de vaporización.
- d) La ordenada en el origen es igual a la entalpía de vaporización.
- e) La pendiente es igual a la entropía de vaporización.

(O.Q.N. Sevilla 2010)

La ecuación de *Clausius-Clapeyron* relaciona la presión de vapor de un líquido con la temperatura:

$$\ln p^\circ = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT} + C$$

La representación gráfica para el  $\text{H}_2\text{O}$  es:



Como se puede observar en la gráfica, la **pendiente** de la recta es directamente **proporcional a  $\Delta_{\text{vap}}H$** .

En este caso, se obtiene que  $\Delta_{\text{vap}}H$  es:

$$\Delta_{\text{vap}}H = (5057,2 \text{ K}) (8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/K}) = 42,0 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **a**.

5.183. Cuando se sale de la ducha siempre se siente frío porque se evapora agua de la superficie de la piel. Por tanto el proceso de evaporación:

- a) Es endotérmico.
- b) Debe tener una  $\Delta G > 0$ .
- c) Implica una disminución de la entropía.
- d) Solo se produce si se está al sol.

(O.Q.L. Murcia 2010)

a) **Verdadero**. En la evaporación, el  $\text{H}_2\text{O (l)}$  se convierte en  $\text{H}_2\text{O (g)}$  y para ello deben romperse enlaces de intermoleculares de hidrógeno para lo que se requiere energía.

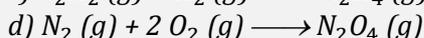
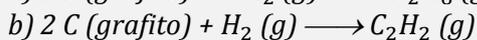
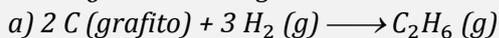
b) Falso. La evaporación del  $\text{H}_2\text{O}$  es un proceso espontáneo que transcurre con absorción de calor ( $\Delta H > 0$ ) y aumento del desorden ( $\Delta S > 0$ ). Como el término  $|T\Delta S|$  es mayor que el término  $|\Delta H|$ , entonces  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$  y el proceso es espontáneo.

c) Falso. En la evaporación, el  $\text{H}_2\text{O}$  (l) se convierte en  $\text{H}_2\text{O}$  (g), por lo que aumenta el desorden del sistema ( $\Delta S$ ).

d) Falso. En la evaporación, la energía para romper los enlaces intermoleculares de hidrógeno la aporta el cuerpo humano que por eso baja su temperatura.

La respuesta correcta es la **d**.

5.184. ¿Cuál de las siguientes reacciones no es una reacción de formación?



(O.Q.L. Murcia 2010)

Una reacción de formación es aquella en la que se forma un mol de compuesto a partir de los elementos que lo integran en su forma más estable en condiciones estándar.

En la reacción del apartado c) se parte de un compuesto  $\text{C}_2\text{H}_2$ , por tanto, no se puede clasificar como reacción de formación.

La respuesta correcta es la **c**.

5.185. A una temperatura  $T$ , la reacción  $A + B \longrightarrow C + D$ , es espontánea y endotérmica. Por tanto:

a) Es una reacción rápida.

b)  $\Delta H < 0$ .

c) La entalpía de los productos es mayor que la de los reactivos.

d) Es espontánea a cualquier temperatura.

(O.Q.L. Murcia 2010)

En un proceso endotérmico se cumple, que :

$$\Sigma(v_i \cdot H_i^0)_{\text{productos}} > \Sigma(v_i \cdot H_i^0)_{\text{reactivos}} \longrightarrow \Delta H^0 > 0$$

La respuesta correcta es la **c**.

5.186. Indica cuál de las siguientes proposiciones es cierta:

a) En un sistema exotérmico, la variación de entalpía es siempre positiva.

b) Un proceso en el que la variación de entalpía es positiva, y la variación de entropía es negativa, nunca será espontáneo.

c) Una transformación en la cual no hay intercambio de calor se denomina isócara.

d) El calor que interviene en un proceso a volumen constante proporciona la variación de entalpía.

(O.Q.L. Baleares 2010)

a) Falso. En un proceso exotérmico se cumple que  $\Delta H < 0$ .

b) **Verdadero**. El criterio de espontaneidad de un proceso se discute de acuerdo con el valor de  $\Delta G$ . Este se calcula mediante la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0 \quad \rightarrow \quad \text{proceso no espontáneo}$$

Si  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S < 0$ , entonces el valor de  $\Delta G > 0$  para cualquier valor de  $T$ .

- c) Falso. Una transformación en la que no hay intercambio de calor se denomina adiabática.
- d) Falso. El calor asociado a un proceso a volumen constante proporciona la variación de energía interna.

La respuesta correcta es la **b**.

5.187. ¿Cuál de las siguientes reacciones representa la entalpía estándar de formación del propano medido a 25°C y 1 atm?

- a)  $3 \text{ C (s)} + 8 \text{ H (g)} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8 \text{ (g)}$
- b)  $3 \text{ C (s)} + 3 \text{ H}_2 \text{ (g)} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8 \text{ (g)}$
- c)  $\text{C}_3\text{H}_6 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8 \text{ (g)}$
- d)  $3 \text{ C (s)} + 4 \text{ H}_2 \text{ (g)} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8 \text{ (g)}$

(O.Q.L. Madrid 2010) (O.Q.L. Asturias 2011)

Una reacción de formación es aquella en la que se forma un mol de compuesto a partir de los elementos que lo integran en su forma más estable en condiciones estándar.

- a) Falso. Se parte de una forma no estable del hidrógeno, H (g), por tanto, no se puede clasificar como reacción de formación.
- b) Falso. La estequiometría no es la adecuada..
- c) Falso. Se parte de un compuesto C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, por tanto, no se puede clasificar como reacción de formación.

La respuesta correcta es la **d**.

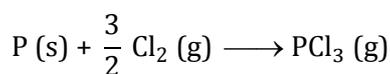
5.188. Si se quema 1 g de fósforo en una atmósfera de cloro a la presión constante de 1 atm, se obtiene PCl<sub>3</sub> (g) y se liberan 9,87 kJ de energía. La entalpía estándar de formación del PCl<sub>3</sub> (g) es:

- a)  $-9,87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- b)  $-31,0\cdot 9,87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- c)  $+31,0\cdot 9,87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- d)  $-137\cdot 9,87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Datos. Masas atómicas: P = 31; Cl = 35,4.

(O.Q.L. Asturias 2010)

La ecuación correspondiente a la formación de PCl<sub>3</sub> es:



Relacionando cantidad de sustancia y energía:

$$\frac{-9,87 \text{ kJ}}{1 \text{ g P}} \frac{31,0 \text{ g P}}{1 \text{ mol P}} \frac{1 \text{ mol P}}{1 \text{ mol PCl}_3} = -31,0\cdot 9,87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **b**.

5.189. Cuando el cambio de entalpía es positivo para la disolución de soluto en agua en un vaso de acero, ¿cuál de las siguientes afirmaciones se observará?

- a) Se liberará calor hacia el medio que lo rodea y el vaso se sentirá frío.
- b) Se liberará calor hacia el medio que lo rodea y el vaso se sentirá caliente.
- c) Se absorberá calor desde el medio que lo rodea y el vaso se sentirá caliente.
- d) Se absorberá calor desde el medio que lo rodea y el vaso se sentirá frío.

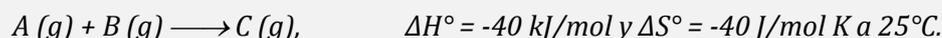
(O.Q.L. Asturias 2010)

Si  $\Delta H > 0$ , se trata de un proceso endotérmico, por tanto se absorbe calor desde medio y por lo que baja la temperatura y el vaso de acero se siente frío.

Es el caso de las sustancias que se emplean para preparar mezclas frigoríficas (KCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , etc)

La respuesta correcta es la **d**.

5.190. Para la reacción:



Suponiendo que las variaciones de entalpía entropía no se modifiquen con la temperatura:

- Se trata de una reacción espontánea siempre.
- Se trata de una reacción espontánea a 298,15 K que se invierte a 1 K.
- Se trata de una reacción espontánea a 298,15 K que se invierte a 100 K.
- Se trata de una reacción espontánea a 298,15 K que se invierte a 1000 K.

(O.Q.L. Asturias 2010)

Se trata una reacción en la que se desprende calor ( $\Delta H < 0$ ) y disminuye el desorden ( $\Delta S < 0$ ). La espontaneidad en este tipo de reacciones depende del valor de la temperatura.

Una reacción es espontánea si  $\Delta G^\circ < 0$  y no espontánea si  $\Delta G^\circ > 0$ .

La relación entre  $\Delta S^\circ$  y  $\Delta H^\circ$  viene dada por la ecuación:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = \frac{-40000 \text{ J}}{\text{mol}} - 298,15 \text{ K} \frac{-40 \text{ J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} = -28074 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Se trata de una **reacción espontánea 298,15 K**.

La temperatura de equilibrio se calcula teniendo en cuenta que  $\Delta G = 0$ :

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{-40000 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{-40 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}} = 1000 \text{ K}$$

Si **T > 1000 K**, se cumple que:

$$|\Delta H^\circ| < |T\Delta S^\circ| \quad \longrightarrow \quad \Delta G > 0 \rightarrow \text{reacción no espontánea}$$

La respuesta correcta es la **d**.

5.191. La reacción:



¿Cuál es la afirmación correcta?

- Es espontánea a cualquier temperatura.
- Es espontánea solo a temperaturas bajas.
- Es espontánea solo a temperaturas altas.
- Es no espontánea a cualquier temperatura.

(O.Q.L. La Rioja 2010)

El valor de la energía libre de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

permite determinar la espontaneidad de un proceso. Si este es espontáneo se cumple que  $\Delta G^\circ < 0$  y si es no espontáneo,  $\Delta G^\circ > 0$ .

Este proceso se caracteriza por tener:

- $\Delta H^\circ < 0$ , es decir, se desprende calor (exotérmico)
- Si  $\Delta S^\circ < 0$  (disminuye el desorden) ya que se pasa de más a menos moles de gas.

Cuando la temperatura es lo suficientemente baja, entonces se puede cumplir que:

$$|\Delta H^\circ| > |T\Delta S^\circ| \quad \longrightarrow \quad \Delta G^\circ < 0 \rightarrow \text{reacción espontánea}$$

La respuesta correcta es la **b**.

(Cuestión similar a la propuesta en Ávila 2009).

5.192. ¿Qué afirmación es siempre correcta para una reacción exotérmica?:

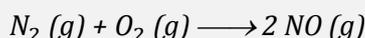
- a) La variación de entalpía es negativa.
- b) La variación de entropía es negativa.
- c) La reacción absorbe calor del entorno.
- d) La reacción es espontánea.

(O.Q.L. La Rioja 2010)

En un proceso exotérmico se desprende calor al entorno y  $\Delta H < 0$ .

La respuesta correcta es la **a**.

5.193. La siguiente reacción forma parte del mecanismo de formación de la niebla fotoquímica:



Teniendo en cuenta los siguientes datos:

Enlace	N-N	N=N	$N \equiv N$	O-O	O=O	N=O
$E \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	193	418	941	142	498	629
Sustancia	$N_2(g)$		$O_2(g)$		$NO(g)$	
$S^\circ \text{ (J mol}^{-1}\text{·K}^{-1}\text{)}$	191,5		205,0		210,6	

- a) Es espontánea a cualquier temperatura.
- b) 5978 K
- c) 7328 kJ
- d) Ninguna de las respuestas anteriores.

(O.Q.L. La Rioja 2010)

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum(v_i \cdot E_i)_{\text{enlaces formados}} - \sum(v_i \cdot E_i)_{\text{enlaces rotos}}$$

En la reacción propuesta se forman 2 moles de enlaces N=O, mientras que se rompen 1 mol de enlaces O=O y 1 mol de enlaces  $N \equiv N$ .

Considerando que la energía de enlace es energía desprendida en la formación de un mol de enlaces (negativa), la variación de entalpía asociada a la reacción de formación del NO es:

$$\Delta H^\circ = [2 \cdot E_{N=O}] - [E_{N \equiv N} + E_{O=O}] = [2 (-629 \text{ kJ})] - [(-941 \text{ kJ}) + (-498 \text{ kJ})] = \mathbf{181 \text{ kJ}}$$

La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta S^\circ = \sum(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{productos}} - \sum(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

$$\Delta S^\circ = (2 S_{\text{NO}}^\circ) - (S_{\text{N}_2}^\circ + S_{\text{O}_2}^\circ) =$$

$$= \left[ 2 \text{ mol NO} \frac{210,6 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \right] - \left[ 1 \text{ mol N}_2 \frac{191,5 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} + 1 \text{ mol O}_2 \frac{205,0 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \right] = 24,7 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Se trata de una reacción en la que  $\Delta H^\circ > 0$  y  $\Delta S^\circ > 0$ . En este tipo de reacciones, la espontaneidad de la misma depende del valor de la temperatura a la que tenga lugar la reacción.

El valor de la energía libre de *Gibbs*, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

permite determinar la espontaneidad de un proceso. Si éste es espontáneo se cumple que  $\Delta G^\circ < 0$  y si es no espontáneo,  $\Delta G^\circ > 0$ .

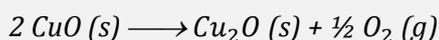
En el equilibrio se cumple que  $\Delta G = 0$ :

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{181 \text{ kJ}}{24,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}} \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = \mathbf{7328 \text{ K}}$$

Para  $T > 7328 \text{ K}$ , se cumple que  $\Delta G^\circ < 0$  y la **reacción es espontánea**.

La respuesta correcta es la **c**.

5.194. ¿Cuál es el valor de  $\Delta_r H^\circ$  (en kJ) para esta reacción?



- a) 141,5
- b) 14,6
- c) -14,6
- d) -141,5

( $\Delta_f H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ : CuO = -156,1; Cu<sub>2</sub>O = -170,7)

(O.Q.L. La Rioja 2010)

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma(v_i \cdot H_i^\circ)_{\text{productos}} - \Sigma(v_i \cdot H_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

$$\Delta_r H^\circ = 1 \text{ mol Cu}_2\text{O} \frac{-170,7 \text{ kJ}}{\text{mol Cu}_2\text{O}} - 2 \text{ mol CuO} \frac{-156,1 \text{ kJ}}{\text{mol CuO}} = \mathbf{141,5 \text{ kJ}}$$

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del O<sub>2</sub> (g), ya que por convenio, las entalpías de formación de los elementos en su forma más estable en condiciones estándar son nulas.

La respuesta correcta es la **a**.

5.195. Un proceso será siempre espontáneo si es:

- a) Exotérmico y con disminución de entropía.
- b) Endotérmico y con aumento de entropía.
- c) Todas las propuestas son falsas.
- d) Exotérmico y con aumento de entropía.

(O.Q.L. Castilla y León 2010) (O.Q.L. Castilla y León 2011)

La espontaneidad de una reacción viene determinada por el valor de  $\Delta G$  que a su vez depende de los valores de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  de acuerdo con la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

- a) Falso. En una reacción exotérmica,  $\Delta H < 0$ , lo cual no implica que  $\Delta G < 0$  ya que si  $\Delta S < 0$  a temperatura suficientemente elevada se cumple que  $\Delta G > 0$  y entonces la reacción es no espontánea.
- b) Falso. En una reacción en la que aumenta el desorden,  $\Delta S > 0$  y  $\Delta H > 0$  a temperatura suficientemente baja se cumple que  $\Delta G > 0$  y entonces la reacción es no espontánea.
- d) **Verdadero.** Una reacción que se caracteriza por tener  $\Delta H < 0$  (exotérmica) y  $\Delta S > 0$  (aumenta el desorden) es espontánea a cualquier temperatura, ya que,  $\Delta G < 0$ .

La respuesta correcta es la **d**.

5.196. Si la variación de entalpía de formación del agua líquida es  $-285,84$  kJ. El valor de  $\Delta H^\circ$  para la reacción  $2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \longrightarrow 2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$  será:

- a)  $-285,84$  kJ  
 b)  $+285,84$  kJ  
 c)  $+571,68$  kJ  
 d)  $-571,68$  kJ

(O.Q.L. Castilla y León 2010) (O.Q.L. Castilla y León 2011)

Teniendo en cuenta que si una reacción es exotérmica en un sentido es endotérmica en sentido contrario:

$$2 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{285,84 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = \mathbf{571,68 \text{ kJ}}$$

La respuesta correcta es la **c**.

5.197. Si un proceso transcurre en varias etapas, la variación de entalpía del proceso global:

- a) Es el producto de las entalpías de las etapas individuales.  
 b) Es la suma de la entalpía de la etapa inicial y final.  
 c) Es la suma de las entalpías de las etapas individuales.  
 d) Es la diferencia entre la entalpía de la etapa inicial y final.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2010)

De acuerdo con la ley de Hess:

*“la variación de entalpía asociada a un proceso es la misma tanto si éste se realiza en una sola etapa o en varias etapas sucesivas”.*

Dicho en otras palabras, la variación entalpía del proceso es la suma de las variaciones de entalpía de todas las etapas que lo integran.

La respuesta correcta es la **c**.

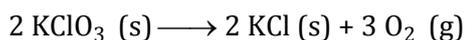
5.198. Para la reacción de descomposición del clorato de potasio en cloruro de potasio y oxígeno se sabe que  $\Delta H^\circ = -89,2$  kJ a  $25^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ . ¿Cuál es el valor de  $\Delta U^\circ$  en kJ?

- a)  $-82$   
 b)  $-97$   
 c)  $+97$   
 d)  $-89,5$

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ )

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2010)

La ecuación química ajustada correspondiente a la descomposición térmica del  $\text{KClO}_3$  es:



La relación entre  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta U^\circ$  viene dada por la expresión:

$$\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta n RT \quad \rightarrow \quad \Delta n = \text{moles de gas en productos} - \text{moles de gas en reactivos}$$

$$\Delta U^\circ = -89,2 \text{ kJ} - [3 - 0] \frac{8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} 298 \text{ K} = -97 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **b**.

5.199. ¿Para cuál de las siguientes reacciones  $\Delta H = \Delta U$ ? ( $U$  representa la energía interna)

- a)  $2 \text{CO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow 2 \text{CO}_2 (\text{g})$   
 b)  $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{Br}_2 (\text{g}) \longrightarrow 2 \text{HBr} (\text{g})$   
 c)  $\text{C} (\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \longrightarrow 2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g})$   
 d)  $\text{PCl}_5 (\text{g}) \longrightarrow \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$

(O.Q.L. C. Valenciana 2010)

La relación entre  $\Delta H$  y  $\Delta U$  viene dada por la expresión:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n RT \quad \rightarrow \quad \Delta n = \text{moles de gas en productos} - \text{moles de gas en reactivos}$$

Ambos valores serán iguales cuando  $\Delta n = 0$ .

- a) Falso.  $\Delta n = (2 - 3) = -1$   
 b) **Verdadero**.  $\Delta n = (2 - 2) = 0$   
 c) Falso.  $\Delta n = (3 - 2) = 1$   
 d) Falso.  $\Delta n = (2 - 1) = 1$

La respuesta correcta es la **b**.

5.200. La entalpía estándar de formación de la urea,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 (\text{s})$ , es  $332,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . ¿A qué reacción química hace referencia este dato?

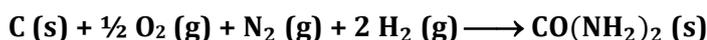
- a)  $\text{CO} (\text{g}) + \text{N}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2 (\text{s})$   
 b)  $\text{C} (\text{s}) + \text{O} (\text{g}) + 2 \text{N} (\text{g}) + 4 \text{H} (\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2 (\text{s})$   
 c)  $\text{C} (\text{s}) + \text{O} (\text{g}) + \text{N}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2 (\text{s})$   
 d)  $\text{C} (\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) + \text{N}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2 (\text{s})$   
 e) Ninguna de las anteriores.

(O.Q.N. Valencia 2011)

La entalpía de formación de una sustancia se define como:

*“el calor intercambiado, medido en presión constante, en la formación de un mol de sustancia a partir de los elementos que la integran en su forma más estable en condiciones estándar”*

La reacción que cumple esa condición es:



La respuesta correcta es la **d**.

5.201. ¿Cuál de las siguientes reacciones es siempre espontánea a cualquier temperatura?

- a)  $NH_4NO_3 (s) \longrightarrow 2 N_2 (g) + 4 H_2O (g) + O_2 (g)$       $\Delta_r H^\circ = -225,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 b)  $4 Fe (s) + 3 O_2 (g) \longrightarrow 2 Fe_2O_3 (s)$       $\Delta_r H^\circ = -1648,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 c)  $N_2 (g) + 3 Cl_2 (g) \longrightarrow 2 NCl_3 (l)$       $\Delta_r H^\circ = +230,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 d)  $2 H_2 (g) + O_2 (g) \longrightarrow 2 H_2O (l)$       $\Delta_r H^\circ = -571,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 e) Ninguna de las anteriores.

(O.Q.N. Valencia 2011)

La expresión que permite calcular el valor de  $\Delta G^\circ$  y con él determinar la espontaneidad de la reacción es:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Para que su valor sea siempre negativo (reacción espontánea) es preciso que se cumpla que:

- $\Delta H^\circ < 0$  (proceso exotérmico)
- $\Delta S^\circ > 0$  (aumente el desorden)

La única reacción que cumple esa condición es la del apartado **a** ya que corresponde a procesos exotérmicos y en el que aumenta desorden (moles de gas en productos y ninguno en reactivos).

La respuesta correcta es la **a**.

5.202. Un gas ideal absorbe una cantidad de calor de 1000 cal y, simultáneamente se expande realizando un trabajo de 3 kJ. ¿Cuál es la variación de energía interna?

- a) +4000 J  
 b) -2000 J  
 c) +7180 J  
 d) -1180 J  
 e) Ninguna de las anteriores.

(Dato. 1 cal = 4,18 J).

(O.Q.N. Valencia 2011)

De acuerdo con el 1<sup>er</sup> Principio de la Termodinámica la variación de energía interna de un sistema,  $\Delta U$ , se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta U = Q + W$$

Si el sistema modifica su energía interna es que entra o sale energía de él en forma de calor o trabajo.

Cuando el sistema gana energía  $\rightarrow \Delta U > 0$

Cuando el sistema pierde energía  $\rightarrow \Delta U < 0$

- Q representa el calor intercambiado por el sistema con el entorno.

Si el calor es absorbido por el sistema  $\rightarrow Q > 0$

Si el calor es desprendido por el sistema  $\rightarrow Q < 0$

- W representa el trabajo realizado sobre el sistema.

Si el trabajo es realizado por el sistema  $\rightarrow W < 0$ , ya que corresponde a una energía que abandona el sistema.

Si el trabajo es realizado contra el sistema  $\rightarrow W > 0$ , ya que corresponde a una energía que entra el sistema.

Sustituyendo los valores dados:

$$\Delta U = 1000 \text{ cal} \frac{4,18 \text{ J}}{1 \text{ cal}} + (-3000 \text{ J}) = \mathbf{1180 \text{ J}}$$

La respuesta correcta es la **d**.

(Cuestión similar a la propuesta en Castellón 2008).

5.203. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es verdadera?

- a) Un proceso endotérmico y espontáneo tiene  $\Delta_r G < 0$  y  $\Delta_r S < 0$
- b) En el proceso  $A(l) \rightarrow A(g)$ , la entropía disminuye.
- c) En cualquier sistema, los procesos son espontáneos cuando  $\Delta_r G > 0$ .
- d) Un proceso endotérmico y no espontáneo puede llegar a ser espontáneo aumentando la temperatura.
- e) Ninguna de las anteriores.

(O.Q.N. Valencia 2011)

La espontaneidad de una reacción viene determinada por el valor de  $\Delta_r G$  que a su vez depende de los valores de  $\Delta_r H$  y  $\Delta_r S$  de acuerdo con la expresión:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$$

- a) Falso. Si el proceso es espontáneo se cumple que  $\Delta_r G < 0$ , y si es endotérmico  $\Delta_r H > 0$ , lo cual implica que si  $\Delta_r S > 0$  a temperatura suficientemente elevada se cumple que  $\Delta_r G < 0$ .
- b) Falso. Si el líquido se convierte en vapor se rompen los enlaces que mantienen unidos a los átomos y aumenta el desorden del sistema,  $\Delta_r S > 0$ .
- c) Falso. La espontaneidad de una reacción implica que el valor de  $\Delta_r G < 0$ .
- d) **Verdadero**. Un proceso que se caracteriza por tener  $\Delta_r H < 0$  (endotérmica) y  $\Delta_r G > 0$  (no espontánea) solo se vuelve espontáneo temperaturas elevadas si aumenta el desorden del sistema,  $\Delta_r S > 0$ .

La respuesta correcta es la **d**.

5.204. Para la reacción exotérmica  $2 \text{ NO}(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2 \text{ NO}_2(g)$  que tiene lugar a presión y temperaturas constantes, ¿qué expresión de las siguientes es correcta?

- a)  $\Delta_r H > 0$
- b)  $\Delta_r H < \Delta_r U$
- c)  $\Delta_r H = \Delta_r U$
- d)  $\Delta_r H > \Delta_r U$
- e) Ninguna de las anteriores.

(O.Q.N. Valencia 2011)

De acuerdo con el 1<sup>er</sup> Principio de la Termodinámica la variación de energía interna de un sistema,  $\Delta U$ , se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta_r U = Q + W$$

Al tratarse de un proceso a presión constante,  $Q = \Delta_r H$ :

$W$  representa el trabajo realizado sobre el sistema,  $W = -p \Delta V$

$$\Delta_r U = \Delta_r H - p \Delta V$$

Como el volumen que ocupan los productos es menor que el que ocupan los reactivos  $W > 0$ , ya que corresponde a una energía que entra en el sistema.

En este caso se cumple que:

$$\Delta_r H < \Delta_r U$$

La respuesta correcta es la **b**.

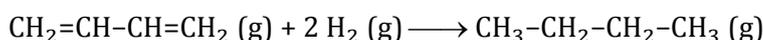
5.205. Sabiendo que las energías medias de los enlaces C-H, C-C, C=C y H-H, son 414, 347, 623 y 435  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectivamente, el valor de  $\Delta H^\circ$  de la reacción:



- a) -594
- b) -297
- c) -234
- d) +594

(O.Q.L. Asturias 2011)

La ecuación química correspondiente a la halogenación del propeno es:



La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H^\circ = \Sigma(v_i \cdot E_i)_{\text{enlaces formados}} - \Sigma(v_i \cdot E_i)_{\text{enlaces rotos}}$$

En la reacción propuesta se forman 4 moles de enlaces C-H y 2 moles de enlaces C-C, mientras que se rompen 2 moles de enlaces C=C y 2 moles de enlaces H-H.

Considerando que la energía de enlace es energía desprendida en la formación de un mol de enlaces (negativa), la variación de entalpía asociada a la combustión del etano es:

$$\Delta H^\circ = [4 \cdot E_{\text{C-H}} + 2 E_{\text{C-C}}] - [2 E_{\text{C=C}} + 2 E_{\text{H-H}}]$$

$$\Delta H^\circ = [4 (-414 \text{ kJ}) + 2 (-347 \text{ kJ})] - [2 (-623 \text{ kJ}) + 2 (-435 \text{ kJ})] = \mathbf{-234 \text{ kJ}}$$

La respuesta correcta es la **c**.

5.206. ¿Cuál de estos procesos es exotérmico?

- a) Condensación
- b) Fusión
- c) Sublimación
- d) Vaporización

(O.Q.L. La Rioja 2011)

Se trata de cuatro cambios de estado. Tres de ellos son endotérmicos ( $\Delta H > 0$ ) ya que se absorbe calor para romper enlaces intermoleculares: fusión, sublimación y vaporización. El cuarto, **condensación, es exotérmico** ( $\Delta H < 0$ ) ya que se desprende calor al formarse enlaces intermoleculares.

La respuesta correcta es la **a**.

5.207. Determine el cambio de entalpía para la reacción de 5,00 g de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con aluminio metálico de acuerdo con la ecuación:



a) -25,8 kJ

b) -26,2 kJ

c) -54,2 kJ

d) -77,9 kJ

Datos.  $\Delta_f H^\circ$  (kJ·mol<sup>-1</sup>):  $\text{Fe}_2\text{O}_3 (s) = -825,5$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 (s) = -1675,7$ ;  $\text{Fe} (l) = 12,4$

Masas (g·mol<sup>-1</sup>):  $\text{Fe} = 55,8$ ;  $\text{O} = 16$ ;  $\text{Al} = 27$

(O.Q.L. La Rioja 2011)

De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción:

$$\Delta H^\circ = \Sigma(v_i \cdot H_i^\circ)_{\text{productos}} - \Sigma(v_i \cdot H_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

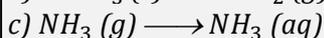
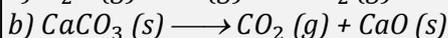
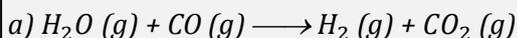
$$\Delta H^\circ = \left[ 1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3 \frac{-1675,7 \text{ kJ}}{\text{mol Al}_2\text{O}_3} + 2 \text{ mol Fe} \frac{12,4 \text{ kJ}}{\text{mol Fe}} \right] - 1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 \frac{-825,5 \text{ kJ}}{\text{mol Fe}_2\text{O}_3} = -825,4 \text{ kJ}$$

La variación de entalpía correspondiente a 5,00 g de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es:

$$5,00 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \frac{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{159,6 \text{ g Fe}_2\text{O}_3} \frac{-825,4 \text{ kJ}}{\text{mol Fe}_2\text{O}_3} = \mathbf{-25,8 \text{ kJ}}$$

La respuesta correcta es la **a**.

5.208. ¿Cuál de las siguientes reacciones tiene el mayor valor de  $\Delta S^\circ$  positiva en condiciones estándar?



(O.Q.L. La Rioja 2011) (O.Q.L. Castilla-La Mancha 2011)

El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^\circ_{\text{gas}} > S^\circ_{\text{líquido}} > S^\circ_{\text{sólido}}$$

La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

$$\Delta S^\circ = \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{productos}} - \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

a) Descenso. La entropía del  $\text{H}_2$  es menor que el resto.

b) **Aumento**. El sistema se desordena al formarse un gas.

c-d) Descenso. Se trata de cambios de estados en los que se forman enlaces intermoleculares y el sistema se ordena.

La respuesta correcta es la **b**.

5.209. ¿Cuáles son los signos de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  para una reacción espontánea solamente a bajas temperaturas?

- a)  $\Delta H$  es negativa,  $\Delta S$  es negativa
- b)  $\Delta H$  es positiva,  $\Delta S$  es negativa
- c)  $\Delta H$  es positiva,  $\Delta S$  es positiva
- d)  $\Delta H$  es negativa,  $\Delta S$  es positiva

(O.Q.L. La Rioja 2011)

El valor de la energía libre de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

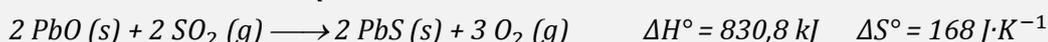
permite determinar la espontaneidad de un proceso. Si este es espontáneo se cumple que  $\Delta G^\circ < 0$  y si es no espontáneo,  $\Delta G^\circ > 0$ .

Un proceso que es espontáneo solo a bajas temperaturas se caracteriza por tener:

$$|\Delta H| > |T\Delta S| \rightarrow \left[ \begin{array}{l} \Delta H < 0 \text{ (exotérmico)} \\ \Delta S < 0 \text{ (disminuye el desorden)} \end{array} \right] \longrightarrow \Delta G < 0 \text{ (espontáneo)}$$

La respuesta correcta es la **a**.

5.210. En condiciones estándar para la reacción:



puede afirmarse que:

- a) No es espontánea en las citadas condiciones.
- b) Es exotérmica.
- c) Su ecuación de velocidad es  $v = [\text{SO}_2]^2 [\text{PbO}]$ .
- d) Es una reacción muy lenta.

(O.Q.L. Murcia 2011)

La expresión que permite calcular  $\Delta G^\circ$  a partir de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  es:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

permite determinar la espontaneidad de un proceso. Si éste es espontáneo se cumple que  $\Delta G^\circ < 0$  y si es no espontáneo,  $\Delta G^\circ > 0$ .

En condiciones estándar:

$$\Delta G^\circ = 830,8 \text{ kJ} - (25+273) \text{ K} \frac{168 \text{ J}}{\text{K}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 780,7 \text{ kJ} > 0$$

La respuesta correcta es la **a**.

5.211. Dada una reacción química que comienza espontáneamente al subir la temperatura a  $83^\circ\text{C}$  puede decirse que:

- a) Es endotérmica.
- b) La energía de activación varía con la temperatura.
- c) A  $25^\circ\text{C}$  el valor de  $\Delta G$  es positivo.
- c) A  $48^\circ\text{C}$  la reacción es rapidísima.

(O.Q.L. Murcia 2011)

a) Falso. No se puede determinar.

b) Falso. La energía de activación es un parámetro cinético de la reacción que no depende de la temperatura.

c) **Verdadero**. Si a partir de una temperatura de 83°C un proceso se hace espontáneo ( $\Delta G^\circ < 0$ ) quiere decir que a la temperatura de 25°C el proceso es no espontáneo ( $\Delta G^\circ > 0$ )

d) Falso. No se puede determinar sin datos cinéticos.

La respuesta correcta es la **c**.

5.212. En muchas gasolineras se encuentran recipientes con café "autocalentable". El sistema funciona porque el recipiente tiene un compartimento estanco en el que se produce una reacción química. Se puede deducir que esta reacción química:

- a) Ha de ser endotérmica.
- b) Debe tener una  $\Delta G < 0$ .
- c) Debe ser muy lenta.
- d) mejora las cualidades organolépticas del café.

(O.Q.L. Murcia 2011)

Si se trata de un proceso en el que al mezclarse una sustancia, generalmente  $\text{CaCl}_2$  o  $\text{MgSO}_4$  se con agua se produce una reacción exotérmica de forma espontánea ( $\Delta G < 0$ ) desprendiéndose calor y aumentando la temperatura del conjunto.

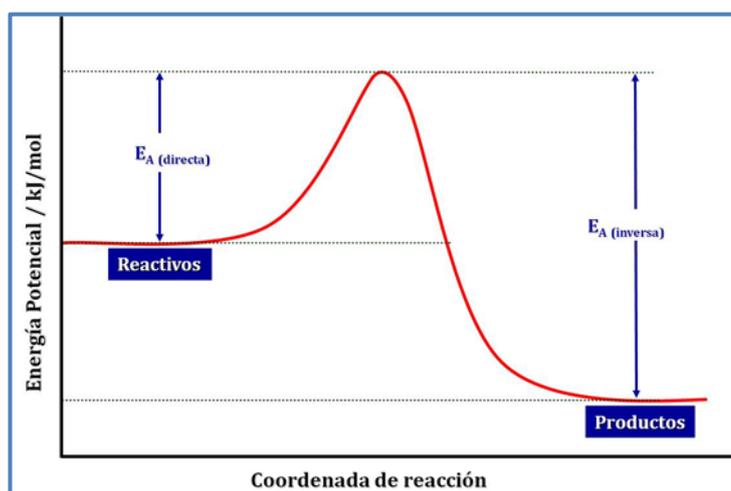
La respuesta correcta es la **b**.

5.213. Para la reacción  $A + B \longrightarrow C + D$ , la energía de activación es 40 kJ/mol. Para la reacción inversa la energía de activación es 60 kJ/mol. Se puede afirmar que la reacción escrita:

- a) Es endotérmica.
- b) Es exotérmica.
- c) Tiene una entalpía de reacción de 100 kJ/mol.
- d) Es una reacción muy lenta.

(O.Q.L. Murcia 2011)

Como se deduce del diagrama entálpico de la reacción dada, la variación de entalpía de de la reacción puede calcularse a partir de la expresión:



$$\Delta H = E_{A(\text{directa})} - E_{A(\text{inversa})} = 40 \text{ kJ/mol} - 60 \text{ kJ/mol} = -20 \text{ kJ/mol}$$

Como  $\Delta H < 0$  se trata de una reacción exotérmica.

La respuesta correcta es la **b**.

5.214. En una reacción entre gases existirá un aumento de entropía si:

- El número de moles de los productos es mayor que el de los reactivos.
- El número de moles de los productos es menor que el de los reactivos.
- El número de moles de los productos es igual que el de los reactivos.
- En la reacción solamente se producen compuestos sólidos.

(O.Q.L. Castilla y León 2011)

El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^{\circ}_{\text{gas}} > S^{\circ}_{\text{líquido}} > S^{\circ}_{\text{sólido}}$$

La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

$$\Delta S^{\circ} = \sum(v_i \cdot S_i^{\circ})_{\text{productos}} - \sum(v_i \cdot S_i^{\circ})_{\text{reactivos}}$$

Para que en una reacción fase gaseosa exista aumento de entropía debe cumplirse que:

$$\Delta S^{\circ} > 0 \quad \longrightarrow \quad \sum(v_i \cdot S_i^{\circ})_{\text{productos}} > \sum(v_i \cdot S_i^{\circ})_{\text{reactivos}}$$

La respuesta correcta es la **a**.

5.215. Responda cuál de las siguientes propuesta es la verdadera:

- El incremento de entalpía depende del número de etapas en que se verifica la reacción.
- La variación de entalpía es igual al incremento de temperatura.
- En un proceso espontáneo la variación de energía libre es positiva.
- En los procesos exotérmicos la variación de entalpía es negativa.

(O.Q.L. Castilla y León 2011)

a) Falso. De acuerdo con la ley de Hess,

*“la variación de entalpía asociada a un proceso es la misma tanto si éste se realiza en una sola etapa o transcurre en varias etapas diferentes”*

b) Falso. La variación de entalpía es igual al calor intercambiado en un proceso medido a presión constante.

c) Falso. Un proceso espontáneo se caracteriza porque  $\Delta_r G < 0$ .

d) **Verdadero**. Un proceso exotérmico se caracteriza porque  $\Delta_r H < 0$ .

La respuesta correcta es la **d**.

5.216. ¿Qué reacción tiene lugar con mayor aumento de entropía?

- $H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow H_2O_2(l)$
- $Br_2(l) + F_2(g) \longrightarrow 2 BrF(g)$
- $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \longrightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$
- $4 NH_3(g) + 7 O_2(g) \longrightarrow 4 NO_2(g) + 6 H_2O(g)$

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2011)

El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S^{\circ}_{\text{gas}} > S^{\circ}_{\text{líquido}} > S^{\circ}_{\text{sólido}}$$

La variación de entropía correspondiente a un proceso se calcula mediante la expresión:

$$\Delta S^{\circ} = \sum(v_i \cdot S_i^{\circ})_{\text{productos}} - \sum(v_i \cdot S_i^{\circ})_{\text{reactivos}}$$

a) Falso. En la ecuación correspondiente a la formación del  $H_2O_2(l)$ , al final hay menos moles de gas que al principio, por tanto se cumple que:

$$\Delta S^\circ < 0 \quad \longrightarrow \quad \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{productos}} < \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

b) **Verdadero.** La ecuación correspondiente a la formación de BrF (g), al final hay más moles de gas que al principio, por tanto se cumple que:

$$\Delta S^\circ > 0 \quad \longrightarrow \quad \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{productos}} > \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

c) Falso. En la ecuación correspondiente a la reducción de Cu<sup>2+</sup> (aq), los estados de agregación al principio y al final son los mismos, por tanto se cumple que:

$$\Delta S^\circ \approx 0 \quad \longrightarrow \quad \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{productos}} \approx \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

d) Falso. En la ecuación correspondiente a la oxidación del NH<sub>3</sub> (g) al final hay menos moles de gas que al principio, por tanto se cumple que:

$$\Delta S^\circ < 0 \quad \longrightarrow \quad \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{productos}} < \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

La respuesta correcta es la **b**.

5.217. El carbón reacciona con el vapor de agua para producir monóxido de carbono e hidrógeno. Las entalpías normales de formación del monóxido de carbono y del vapor de agua son, respectivamente, -110,52 y -241,82 kJ. Las entropías normales del hidrógeno gas, monóxido de carbono gas, carbono sólido y vapor de agua son, respectivamente, 130,68; 197,67; 5,74 y 188,82 J/mol·K. Con estos datos:

a) La reacción es espontánea ya que  $\Delta G^\circ$  a 25°C es mayor que cero.

b) La reacción no es espontánea ya que  $\Delta G^\circ$  a 25°C es mayor que cero.

c) La reacción es espontánea ya que  $\Delta G^\circ$  a 25°C es menor que cero.

d) La reacción no es espontánea ya que  $\Delta G^\circ$  a 25°C es menor que cero.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2011)

La ecuación química correspondiente a la reacción dada es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \Sigma(v_i \cdot H_i^\circ)_{\text{productos}} - \Sigma(v_i \cdot H_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

$$\Delta H^\circ = 1 \text{ mol CO} \frac{-110,52 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CO}} - 1 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-241,82 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 131,30 \text{ kJ}$$

La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta S^\circ = \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{productos}} - \Sigma(v_i \cdot S_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

$$\Delta S^\circ = \left[ 1 \text{ mol H}_2 \frac{130,68 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol H}_2} + 1 \text{ mol CO} \frac{197,67 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol CO}} \right] - \left[ 1 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{188,82 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol H}_2\text{O}} + 1 \text{ mol C} \frac{5,74 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol C}} \right] = 133,79 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

La expresión que relaciona  $\Delta G^\circ$  con  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  es:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

permite determinar la espontaneidad de un proceso. Si éste es espontáneo se cumple que  $\Delta G^\circ < 0$  y si es no espontáneo,  $\Delta G^\circ > 0$ .

En condiciones estándar:

$$\Delta G^\circ = 131,30 \text{ kJ} - (25+273) \text{ K} \frac{133,79 \text{ J}}{\text{K}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 91,43 \text{ kJ} > 0$$

La respuesta correcta es la **b**.

5.218. ¿Cuál será la variación de entalpía libre al comprimir 2,5 moles de gas ideal desde la presión de 1 atm a 1,5 atm y a la temperatura de 25°C?

a) 1,51 kJ

b) 0,21 kJ

c) 2,51 kJ

d) 1,58 kJ

( $R = 8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2011)

La entalpía libre se refiere al trabajo útil, que en el caso de expansión isotérmica de un gas ideal puede calcularse por medio de la expresión:

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Como  $p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$ , también se puede escribir:

$$W = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Sustituyendo:

$$W = -2,5 \text{ mol} \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \ln \frac{1 \text{ atm}}{1,5 \text{ atm}} = 2,51 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la **c**.

5.219. Dada la siguiente ecuación termodinámica:



Señale cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas:

a) Al formarse 18 g de agua en condiciones estándar se desprenden 483,6 kJ.

b) Dado que  $\Delta H^\circ < 0$ , la formación del agua es, casi con completa seguridad, un proceso espontáneo.

c) La reacción de formación del agua será muy rápida.

d) El calor a volumen constante es el mismo que a presión constante.

e) La reacción necesita calor para que transcurra.

f) El dato numérico es el calor de formación del agua.

(O.Q.L. Canarias 2011)

a) Falso. Relacionando cantidad de materia y entalpía:

$$18 \text{ g H}_2\text{O} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \frac{-483,6 \text{ kJ}}{2 \text{ mol H}_2\text{O}} = -241,8 \text{ kJ}$$

b) **Verdadero**. Para determinar si un proceso es espontáneo es preciso conocer el valor de  $\Delta G^\circ$ . Si este valor es  $< 0$  entonces se trata de un proceso espontáneo. La expresión que permite calcular  $\Delta G^\circ$  es:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

En este caso se cumple que  $\Delta H^\circ < 0$  y además,  $\Delta S^\circ < 0$ , ya que todas las especies son gaseosas y existen más moles en reactivos que en productos.

c) Falso. No se puede conocer la rapidez de la reacción sin disponer de datos cinéticos.

d) Falso. El calor a volumen constante es la variación de energía interna,  $\Delta E^\circ$ , y el calor a presión constante es la variación de entalpía,  $\Delta H^\circ$ . La relación entre ambos viene dada por la expresión:

$$\Delta E^\circ = \Delta H^\circ - \Delta nRT$$

donde  $\Delta nRT$  representa el trabajo realizado sobre el sistema.

Como en este caso, el volumen que ocupan los productos es menor que el que ocupan los reactivos,  $\Delta n < 0$ , entonces se cumple que,  $W > 0$ , ya que corresponde a una energía que entra en el sistema y  $\Delta E^\circ \neq \Delta H^\circ$ .

e) Falso. Se trata de un proceso exotérmico,  $\Delta H^\circ < 0$ , en el que se desprende calor.

f) Falso. El calor de formación se define como el calor intercambiado, medido a presión constante, en la formación de un mol de sustancia a partir de los elementos que la integran en su forma más estable en condiciones estándar.

En la reacción dada se cumplen todas las condiciones, excepto que se forman 2 moles de sustancia.

La respuesta correcta es la **b**.

**6. CINÉTICA QUÍMICA**

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

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

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

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

(O.Q.L. Murcia 1996)

La ecuación de velocidad correspondiente a la reacción es:

$$r = k[A]^2[B] = k \frac{(n_A)^2}{V^2} \frac{n_B}{V}$$

Si el volumen se reduce cuatro veces, la ecuación de velocidad es:

$$r' = k[A]^2[B] = k \frac{(n_A)^2}{(V/4)^2} \frac{n_B}{V/4} = 64k \frac{(n_A)^2}{V^2} \frac{n_B}{V}$$

La relación entre ambas velocidades es:

$$\frac{r'}{r} = \frac{64k \frac{(n_A)^2}{V^2} \frac{n_B}{V}}{k \frac{(n_A)^2}{V^2} \frac{n_B}{V}} = \mathbf{64}$$

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

La respuesta correcta es la **d**.

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

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

(O.Q.L. Murcia 1996)

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

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

La constante de velocidad es:

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

La respuesta correcta es la **a**.

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

- Impide que ocurra la reacción inversa.
- Aumenta la energía cinética de las partículas de las sustancias reaccionantes.
- Hace que la variación de la entalpía de la reacción sea más negativa.
- Disminuye la energía de activación de la reacción.

(O.Q.L. Murcia 1997)

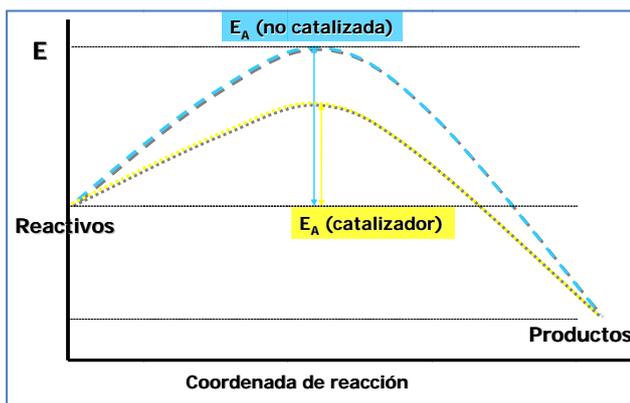
El diagrama energético correspondiente a una reacción catalizada es:

a) Falso. El catalizador disminuye por igual las energías de activación de las reacciones directa e inversa.

b) Falso. La energía cinética de las partículas reaccionantes solo aumenta al aumentar la temperatura.

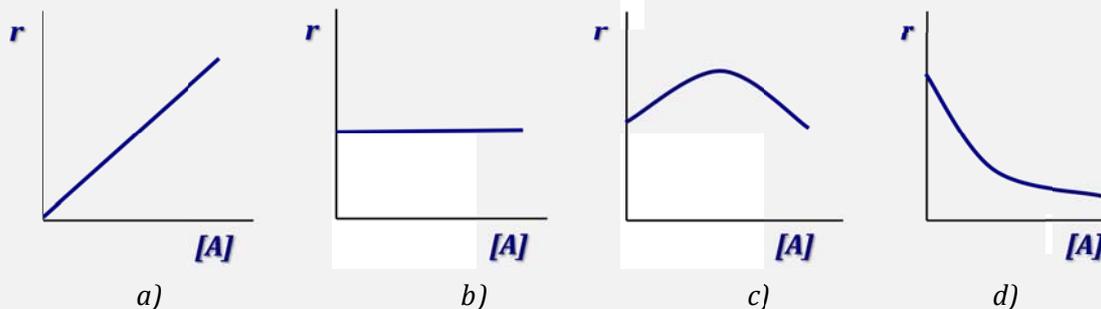
c) Falso. El catalizador tiene el mismo efecto sobre las reacciones exotérmicas que endotérmicas.

d) **Verdadero.** El catalizador disminuye la energía de activación de la reacción.



La respuesta correcta es la **d**.

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



(O.Q.L. Murcia 1997)

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

$$r = k [A]$$

Si se representa la velocidad,  $r$ , frente a la concentración del reactivo,  $[A]$ , se obtiene una línea recta cuya pendiente es la constante de velocidad  $k$ .

La respuesta correcta es la **a**.

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

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

(O.Q.L. Murcia 1998)

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

La respuesta correcta es la c.

6.6. La ecuación de velocidad para la reacción:



viene dada por la expresión  $v = k [A] [B]^2$ . Por tanto, se puede afirmar que:

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

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

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

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

donde a y b son los órdenes parciales respecto a los reactivos A y B, y sus valores numéricos en este caso son,  $a = 1$  y  $b = 2$ .

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

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

$$v' = k[A][2B]^2 = 4k[A][B]^2$$

Relacionando ambas velocidades:

$$\frac{v'}{v} = \frac{4k[A][B]^2}{4k[A][B]^2} = 4$$

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

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

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

e) Falso. Las unidades de la constante de velocidad son:

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

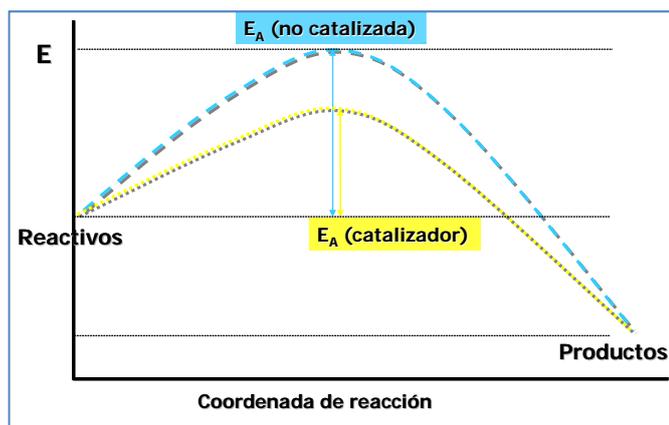
La respuesta correcta es la **c**.

6.7. En una reacción química, la presencia de un catalizador altera o modifica la:

- Entalpía de la reacción.
- Energía de activación.
- Concentración inicial de los reactivos.
- Entropía del proceso.

(O.Q.L. Murcia 1998)

Como se observa en la gráfica, el catalizador disminuye la energía de activación de la reacción.



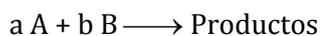
La respuesta correcta es la **b**.

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

- Velocidad de la reacción.
- Mecanismo de la reacción.
- Orden de la reacción.
- Secuencia de reacción.

(O.Q.L. Murcia 1999)

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



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

La ecuación de velocidad correspondiente a la reacción es:

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

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

La respuesta correcta es la **c**.

6.9. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es correcta?

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

(O.Q.L. Murcia 1999)

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

$$r = k [A]$$

La constante de velocidad es:

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

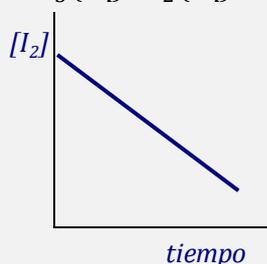
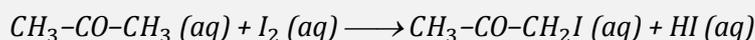
b) Falso. La velocidad de una reacción depende de la constante de velocidad,  $k$ , y ésta aumenta con la temperatura de acuerdo con la ecuación de *Arrhenius*:

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

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

La respuesta correcta es la **d**.

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



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

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

(O.Q.L. Murcia 1999)

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

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

La velocidad de la reacción se define como:

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

La respuesta correcta es la **d**.

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

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

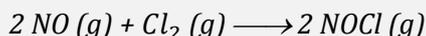
(O.Q.L. Murcia 1999) (O.Q.L. Murcia 2001)

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

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

La respuesta correcta es la c.

6.12. Para la reacción:



la ecuación de velocidad viene dada por la expresión:  $v = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$ .

Si las concentraciones de NO y Cl<sub>2</sub> al inicio de la reacción son ambas de 0,01 mol·dm<sup>-3</sup>, ¿cuál será la velocidad de la reacción cuando la concentración de NO haya disminuido hasta 0,005 mol·dm<sup>-3</sup>?

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

(O.Q.N. Murcia 2000)

Relacionando NO con Cl<sub>2</sub>:

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

El valor de [Cl<sub>2</sub>] cuando [NO] 0,005 mol·dm<sup>-3</sup> es:

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

Sustituyendo en la ecuación de velocidad:

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

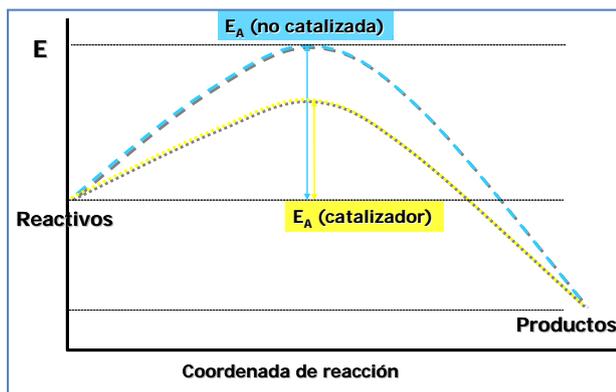
La respuesta correcta es la e.

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

- a) Disminuye el calor de reacción,  $\Delta H$ .  
 b) Se hace más negativo el valor de  $\Delta G$  y, por tanto, la reacción es más espontánea.  
 c) Aumenta únicamente la velocidad de la reacción directa.  
 d) Aumentan por igual las velocidades de las reacciones directa e inversa.

(O.Q.L. Murcia 2000) (O.Q.L. La Rioja 2007) (O.Q.L. Asturias 2011)

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



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

La respuesta correcta es la **d**.

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

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

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

La velocidad de una reacción  $A \longrightarrow B$ , viene dada por la expresión:

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

La relación entre la constante de velocidad  $k$  y la temperatura viene dada por la ecuación de *Arrhenius*:

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

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

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

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

d-e) Falso. Aunque al aumentar la temperatura aumenta la velocidad media de las partículas, tanto la energía de activación,  $E_A$ , como el factor preexponencial o de frecuencia,  $k_0$ , son constantes específicas de cada reacción.

La respuesta correcta es la **b**.

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

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

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

La velocidad de una reacción se define como:

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

La respuesta correcta es la c.

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

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

Las unidades de k deben ser:

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

(O.Q.L. Murcia 2000)

Despejando el valor de la constante de la ecuación de velocidad:

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

La respuesta correcta es la c.

6.17. En una reacción  $A + B \longrightarrow C$ , con una ecuación de velocidad:

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

indique cuál de las siguientes proposiciones es falsa:

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

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

a) Verdadero. La ecuación de velocidad es:

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

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

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

Relacionando ambas velocidades:

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

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

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

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

La ecuación de velocidad si  $[A] = [2A]$  y  $[B] = [2B]$  es:

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

Relacionando ambas velocidades:

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

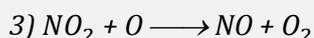
Al duplicar las concentraciones de A y B, la velocidad no se mantiene constante.

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

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

La respuesta correcta es la **b**.

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



Se puede afirmar que:

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

c) El mecanismo es imposible.

d) El NO actúa como catalizador.

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

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

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

b) Falso. El mecanismo propuesto es correcto.

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



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

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

La respuesta correcta es la **c**.

6.19. Señale la proposición correcta:

- a) A 25°C y 1 atm la energía cinética media de las moléculas de H<sub>2</sub> es mayor que la de las moléculas de N<sub>2</sub>.  
 b) La energía de activación de una reacción es independiente de la temperatura.  
 c) El orden de reacción no puede ser cero.  
 d) Un catalizador modifica el estado de equilibrio de una reacción aumentando el rendimiento de los productos.  
 e) Conociendo la constante de velocidad de una reacción a dos temperaturas, se puede calcular la entalpía de dicha reacción.  
 e) La suma de los exponentes a los que se elevan todas las concentraciones de las sustancias que participan en la ecuación de velocidad de una reacción se denomina mecanismo de la reacción.

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

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

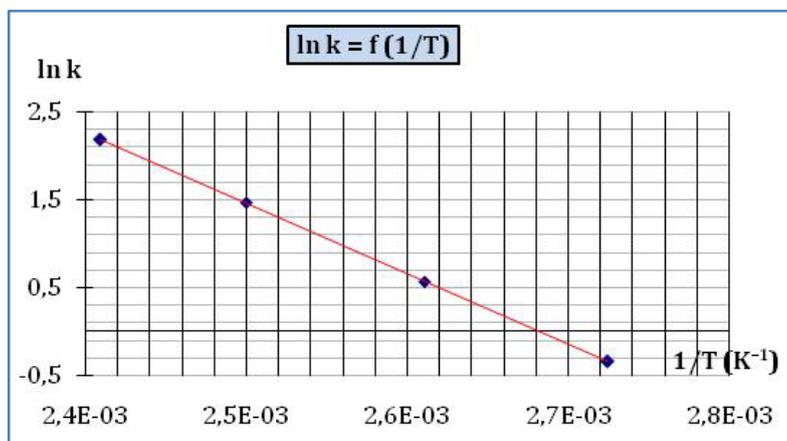
$$\overline{E_k} = \frac{3}{2}kT \quad \text{siendo } k \text{ la constante de Boltzmann}$$

b) **Verdadero.** Tal como se muestra en la ecuación de Arrhenius:

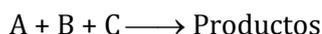
$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

la energía de activación, E<sub>A</sub>, y el factor preexponencial o de frecuencia, k<sub>0</sub>, son constantes específicas de cada reacción y no dependen de la temperatura.

Si se representa gráficamente ln k frente a 1/T se obtiene una recta cuya pendiente es -E<sub>A</sub>/R y cuya ordenada en el origen es ln k<sub>0</sub>.



c) Falso. Sea, por ejemplo, la reacción:



cuya ecuación de velocidad es:

$$r = k [A]^a [B]^b [C]^c$$

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

En una reacción más simple:



la ecuación de velocidad es:

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

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

$$r = k$$

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

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

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

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

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

La respuesta correcta es la **b**.

(En Valencia 2011 se reemplaza la opción a por la f).

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

- a) Aumentan  $k$  y  $K$ .
- b) Disminuyen  $k$  y  $K$ .
- c) En algunas reacciones  $K$  aumenta y en otras disminuye, pero  $k$  siempre aumenta.
- d) En algunas reacciones  $k$  aumenta y en otras disminuye, pero  $K$  siempre aumenta.
- e) La energía de activación aumenta.

(O.Q.N. Barcelona 2001)

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

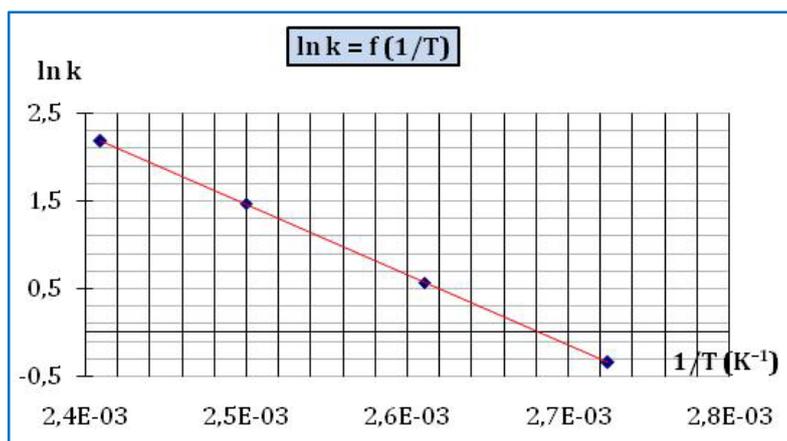
c) **Verdadero**. Al aumentar la temperatura la constante cinética,  $k$ , siempre aumenta, mientras que la constante termodinámica,  $K$ , puede aumentar o disminuir según que la reacción sea endotérmica o exotérmica.

e) Falso. Tal como se muestra en la ecuación de *Arrhenius*:

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

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

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



La respuesta correcta es la **c**.

6.21. Para la siguiente reacción:



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

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

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

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

La constante de velocidad, k, es:

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

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

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

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

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

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

El orden total de la reacción es igual a la suma (a + b).

c) **Verdadero**. Las velocidades de desaparición del HBr y de formación del H<sub>2</sub>O son, respectivamente:

$$r_{\text{HBr}} = -\frac{1}{4} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} \quad r_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

Relacionando ambas velocidades se observa que:

$$\frac{r_{\text{HBr}}}{r_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1}{2}$$

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

e) Falso. La velocidad de una reacción se define como la cantidad de sustancia formada o transformada por unidad de tiempo:

$$r_{\text{HBr}} = -\frac{1}{4} \frac{d[\text{HBr}]}{dt}$$

Las unidades son  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

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

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

La respuesta correcta es la **c**.

(En Sevilla 2010 cambian las propuestas c por d y e por f).

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

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

(O.Q.L. Murcia 2001)

Suponiendo la reacción:



La ecuación de velocidad es:

$$r = k [\text{A}]^n$$

Si se duplica la concentración:

$$r' = k [2\text{A}]^n$$

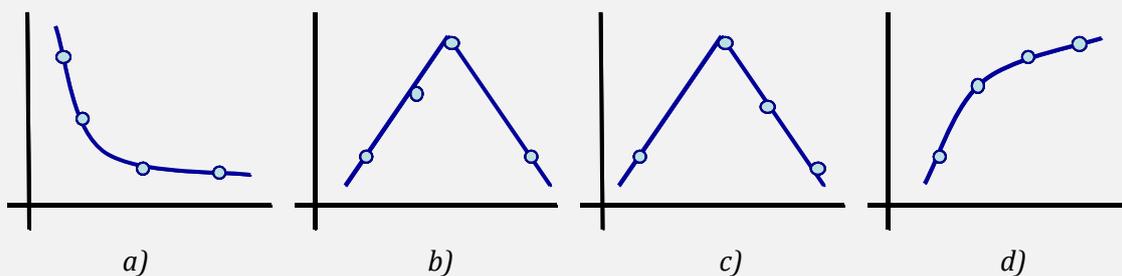
Relacionando ambas velocidades:

$$\frac{r'}{r} = \frac{k [2\text{A}]^n}{k [\text{A}]^n} = 4 \longrightarrow 2n = 4 \longrightarrow \mathbf{n = 2}$$

Se trata de una reacción de segundo orden.

La respuesta correcta es la **b**.

6.23 ¿Cuál de las siguientes gráficas podría llevar rotulado en el eje X: tiempo, y en el eje Y: masa de reactante, en una reacción de 1<sup>er</sup> orden?



(O.Q.L. Murcia 2001)

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

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

Se trata de una ecuación exponencial cuya representación gráfica se corresponde con la **figura a**.

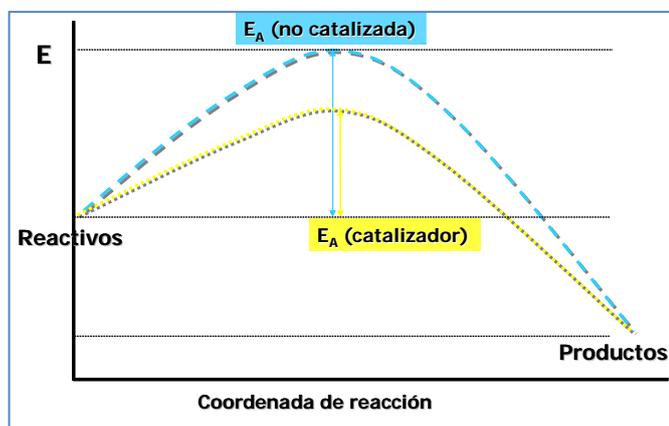
La respuesta correcta es la **a**.

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

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

(O.Q.L. Murcia 2001)

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



La respuesta correcta es la **c**.

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

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

(O.Q.L. Castilla y León 2001)

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

La respuesta correcta es la **b**.

6.26. La teoría de los choques expresa algunas veces la velocidad de reacción ( $v$ ) de la forma siguiente:

$$v = p Z \exp(-E_A/RT)$$

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

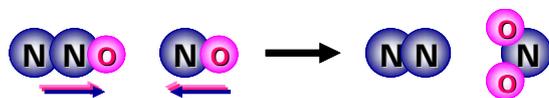
- Los choques moleculares.
- Los choques con energía insuficiente.
- Los choques con energía suficiente.
- Los choques con orientación favorable.

(O.Q.L. Castilla y León 2001)

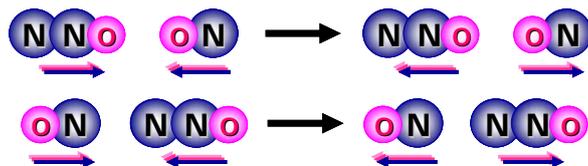
El factor estérico  $p$  indica que solo los choques con orientación favorable dan lugar a la formación de productos. Por ejemplo, en la reacción:



Los choques con orientación favorable son:



Los choques con orientación desfavorable son:



La respuesta correcta es la **d**.

6.27. La velocidad de una determinada reacción aumenta en un factor de cinco cuando la temperatura asciende desde  $5^\circ\text{C}$  hasta  $27^\circ\text{C}$ . ¿Cuál es la energía de activación de la reacción?

- $6,10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- $18,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- $50,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- $157 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- $15,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Oviedo 2002)

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

La ecuación de Arrhenius permite obtener la energía de activación conocidas las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas:

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

Sustituyendo:

$$\ln 5 = \frac{E_A}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left[ \frac{1}{(273+5)} - \frac{1}{(273+27)} \right] \longrightarrow E_A = 50,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **c**.

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

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

(O.Q.L. Murcia 2002)

a) Verdadero. Los catalizadores son específicos de cada reacción. Por ejemplo, la síntesis de  $\text{NH}_3$  está catalizada por  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; el níquel Raney cataliza la hidrogenación de aceites vegetales; platino y paladio se usan como catalizadores en la destrucción de compuestos orgánicos volátiles (COV) en las incineradoras y las enzimas son biocatalizadores que catalizan reacciones en los organismos vivos.

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

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

d) Verdadero. Por ejemplo, en obtención de  $\text{NH}_3$ , la pureza del  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  gaseosos influyen en el envenenamiento del catalizador  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y la presencia de silicio, fósforo, arsénico, u otros metales pesados en las corrientes de desecho de COV producen el envenenamiento del catalizador de platino.

La respuesta correcta es la **c**.

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

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

(O.Q.L. Murcia 2002)

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

La respuesta correcta es la **d**.

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

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

(O.Q.L. Murcia 2002)

Suponiendo la reacción:



La ecuación de velocidad es:

$$r_1 = r = k [\text{A}]^a [\text{B}]^b$$

Si se duplica la concentración de A:

$$r_2 = 2r = k [2A]^a [B]^b$$

Si se triplica la concentración de B:

$$r_3 = 9r = k [A]^a [3B]^b$$

Relacionando las velocidades:

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{k [2A]^a [B]^b}{k [A]^a [B]^b} = 2 \quad \longrightarrow \quad 2^a = 2 \quad \longrightarrow \quad \mathbf{a = 1}$$

$$\frac{r_3}{r_1} = \frac{k [A]^a [3B]^b}{k [A]^a [B]^b} = 9 \quad \longrightarrow \quad 3^b = 9 \quad \longrightarrow \quad \mathbf{b = 2}$$

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

La respuesta correcta es la **b**.

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

- Velocidad de reacción no se ve afectada por la temperatura.
- Energía de activación de la reacción inversa es menor que la de la reacción directa.
- Energía de activación de la reacción inversa es mayor que la de la reacción directa.
- Energía de activación de la reacción directa aumenta cuanto más endotérmica es la reacción.

(O.Q.L. Murcia 2002)

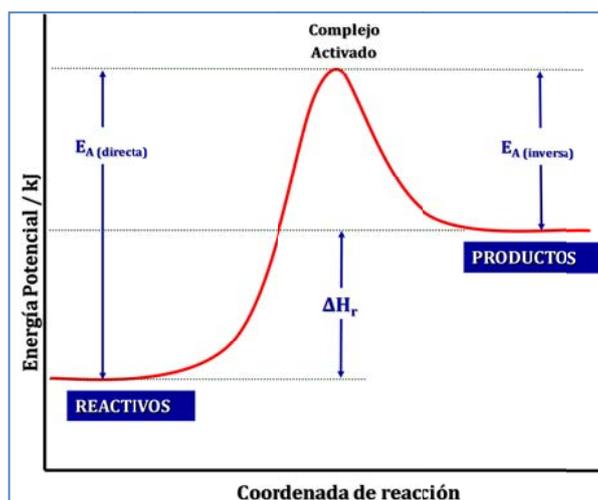
a) Falso. De acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

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

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

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

El diagrama energético correspondiente a una reacción endotérmica es:



b) **Verdadero**. Como se observa en la figura,  $E_{A(\text{directa})} > E_{A(\text{inversa})}$ .

c) Falso. Como se observa en la figura,  $E_A(\text{directa}) > E_A(\text{inversa})$ .

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

La respuesta correcta es la **b**.

6.32. En toda reacción química se cumple que:

a) La velocidad de reacción suele disminuir con el transcurso del tiempo, al ir disminuyendo la concentración del o de los reactivos.

b) La constante de velocidad suele disminuir con el transcurso del tiempo, al ir disminuyendo la concentración del o de los reactivos.

c) El orden de reacción depende tanto del número de reactivos como de los coeficientes estequiométricos de estos.

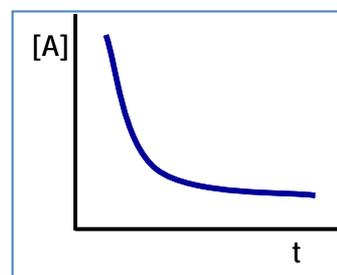
d) La variación de entalpía asociada a una reacción de orden 2 es superior a la variación de entalpía asociada a una reacción de orden 1.

(O.Q.L. Murcia 2002)

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

$$r = -\frac{d[A]}{dt}$$

Al disminuir la concentración del reactivo con el transcurso del tiempo, la velocidad se hace menor. Si se representa gráficamente se obtiene:



b) Falso. De acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

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

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

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



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

La ecuación de velocidad correspondiente a la reacción es:

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

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

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

La respuesta correcta es la **a**.

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

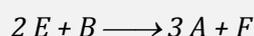
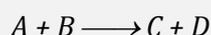
- a) La reacción de combustión es endotérmica.
- b) El número de moléculas que pueden sobrepasar la barrera de activación es mayor.
- c) La reacción de combustión es exotérmica.
- d) La reacción a temperatura ambiente no es espontánea.

(O.Q.L. Castilla y León 2002)

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

La respuesta correcta es la **b**.

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



a la vista del mismo, se puede asegurar que:

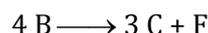
- a) A y B son reactivos, F es el único producto y C, D y E son especies intermedias.
- b) D y E so catalizadores, A y B son reactivos y F es el único producto.
- c) B es el único reactivo, A es un catalizador y los productos son C y F.
- d) B es el único reactivo y los productos son A, C, E y F.

(O.Q.L. Asturias 2002) (O.Q.L. Murcia 2006)

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



La ecuación global es:



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

- B es un reactivo,
- C y F son productos,
- D y E son productos intermedios y
- A es un catalizador.

La respuesta correcta es la **c**.

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

- a) -15 kJ
- b) 15 kJ
- c) 45 kJ
- d) -45 kJ

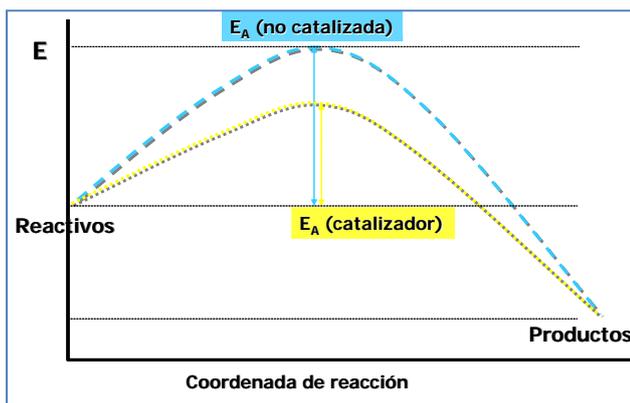
(O.Q.L. Castilla y León 2002) (O.Q.L. Asturias 2005)

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

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

Si las energías de activación de ambas reacciones descienden lo mismo, la entalpía de la reacción permanece constante.

La respuesta correcta es la **b**.



6.36. En una reacción de primer orden del tipo:



tiene una vida media ( $t_{1/2}$ ) de 55,0 min a 25°C y 6 min a 100°C. ¿Cuál es la energía de activación para esta reacción?

a)  $-25,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

b)  $-38,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

c)  $347 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

d)  $25,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

e)  $38,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Tarazona 2003)

La ecuación que relaciona la constante de velocidad y la vida media para una reacción de primer orden es:

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

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

$$k_{25^\circ\text{C}} = \frac{\ln 2}{55,0} (\text{min}^{-1}) \quad k_{100^\circ\text{C}} = \frac{\ln 2}{6,0} (\text{min}^{-1})$$

La ecuación de Arrhenius permite obtener la energía de activación conocidas las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas:

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

Sustituyendo:

$$\ln \frac{\frac{\ln 2}{6,0}}{\frac{\ln 2}{55,0}} = \frac{E_A}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left[ \frac{1}{(25+273)} - \frac{1}{(100+273)} \right] \longrightarrow E_A = 27,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

No coincide con ninguno de los valores propuestos y el que más se aproxima es 25,8  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

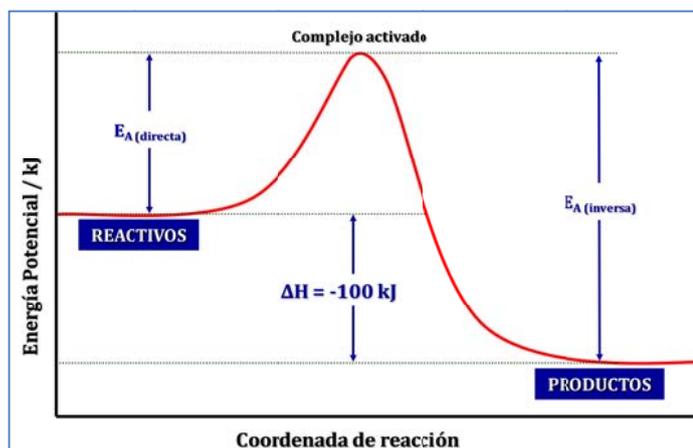
La respuesta correcta es la **d**.

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

- Debe ser igual y del mismo signo que  $\Delta H$ .
- Debe tener un valor positivo, independientemente del valor de  $\Delta H$ .
- Debe ser igual a la del proceso inverso cambiada de signo.
- Aumentará con la temperatura, independientemente del valor de  $\Delta H$ .
- Es menor que la energía de activación del proceso inverso.

(O.Q.N. Tarazona 2003)

El diagrama energético del proceso exotérmico es:



a) Falso. La energía de activación representa el máximo de energía requerido para los reactivos se conviertan en productos, por tanto  $E_A > 0$  y éste es un proceso exotérmico por lo que  $\Delta H < 0$ .

Respecto al valor absoluto, sí que sería posible que ambas energías fueran idénticas.

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

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

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

d) Falso. Tal como se muestra en la ecuación de Arrhenius:

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

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

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

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

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

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

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

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Tarazona 2003)

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

La ecuación de Arrhenius permite obtener la energía de activación conocidas las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas:

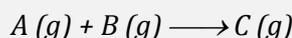
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Sustituyendo:

$$\ln 12 = \frac{E_A}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left[ \frac{1}{(5+273)} - \frac{1}{(28+273)} \right] \quad \longrightarrow \quad E_A = 75,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **d**.

6.39. La ecuación de velocidad correspondiente a la reacción:



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

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

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

(O.Q.L. Murcia 2003)

La ecuación de velocidad para la experiencia I es:

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

La ecuación de velocidad para la experiencia II es:

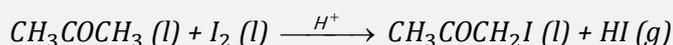
$$v_{II} = k[A][B] = k \frac{n_A}{V} \frac{n_B}{V}$$

Relacionando las velocidades:

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

La respuesta correcta es la **c**.

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



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

[propanona], M	[I <sub>2</sub> ], M	[H <sup>+</sup> ], M	Velocidad relativa
0,01	0,01	0,01	1
0,02	0,01	0,01	2
0,02	0,02	0,01	2
0,02	0,01	0,02	4

¿Cuál es la ecuación de velocidad para esta reacción?

a)  $v = k [\text{CH}_3\text{COCH}_3] [\text{I}_2]$

b)  $v = k [\text{CH}_3\text{COCH}_3]^2$

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

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

(O.Q.L. Murcia 2003)

La ecuación de velocidad de la reacción es:

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

Sustituyendo para cada experimento:

$$v_1 = k (0,01)^a (0,01)^b (0,01)^c = 1$$

$$v_2 = k (0,02)^a (0,01)^b (0,01)^c = 2$$

$$v_3 = k (0,02)^a (0,02)^b (0,01)^c = 2$$

$$v_4 = k (0,02)^a (0,01)^b (0,02)^c = 4$$

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

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k (0,02)^a (0,01)^b (0,01)^c}{k (0,01)^a (0,01)^b (0,01)^c} = \frac{2}{1} \longrightarrow 2^a = 2 \longrightarrow \mathbf{a = 1}$$

$$\frac{v_4}{v_2} = \frac{k (0,02)^a (0,01)^b (0,02)^c}{k (0,02)^a (0,01)^b (0,01)^c} = \frac{4}{2} \longrightarrow 2^c = 2 \longrightarrow \mathbf{c = 1}$$

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{k (0,02)^a (0,02)^b (0,01)^c}{k (0,02)^a (0,01)^b (0,01)^c} = \frac{2}{2} \longrightarrow 2^b = 1 \longrightarrow \mathbf{b = 0}$$

La ecuación de velocidad de la reacción es:

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

La respuesta correcta es la **d**.

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

a) La velocidad de reacción es independiente de la concentración de A.

b) La velocidad de reacción es independiente de la temperatura.

c) La velocidad de reacción no puede determinarse experimentalmente.

d) La reacción no es apreciable

(O.Q.L. Castilla y León 2003)

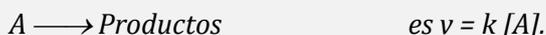
La ecuación de velocidad de una reacción de orden cero respecto del componente A es:

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

La velocidad de la reacción no depende de  $[A]$  y solo depende de  $k$ , es decir, según la ecuación de Arrhenius, solo depende de la temperatura.

La respuesta correcta es la **a**.

6.42. La ecuación de velocidad de la reacción:



Indicar cuál de las siguientes afirmaciones no es correcta:

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

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

La ecuación de Arrhenius relaciona la constante de velocidad con la energía de activación y la temperatura:

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

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

La respuesta correcta es la **a**.

6.43. ¿Cuáles serán las unidades para la constante de velocidad ( $k$ ) de una reacción de segundo orden, cuya ecuación cinética es  $v_{\text{reacción}} = k [A]^2$ , si la concentración se expresa en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  y el tiempo en minutos ( $\text{min}$ )?

- $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
- $\text{mol}^{-1}$
- $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
- $\text{mol}^{-2}\cdot\text{L}^2\cdot\text{min}$

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

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

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

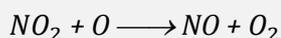
La constante de velocidad es:

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

La respuesta correcta es la **c**.

(Esta cuestión es similar a la propuesta en Murcia 1996).

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



En este esquema el NO es:

- Un producto de la reacción total.
- Un inhibidor.
- Un reactivo de la reacción total.
- Un catalizador.
- Ninguno de los anteriores.

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

La ecuación química correspondiente a la reacción global es:



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

No se trata de un inhibidor, ya que sin esta sustancia la reacción global no se produce, sin embargo, la presencia de esta sustancia favorece la reacción la reacción de descomposición del  $O_3$ , por tanto, el **NO se comporta como un catalizador**.

La respuesta correcta es la **d**.

6.45. La síntesis del amoníaco:



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

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

(O.Q.L. Murcia 2004)

a) Falso. La adición de un catalizador disminuye por igual la energía de activación tanto de la reacción directa como la de la reacción inversa.

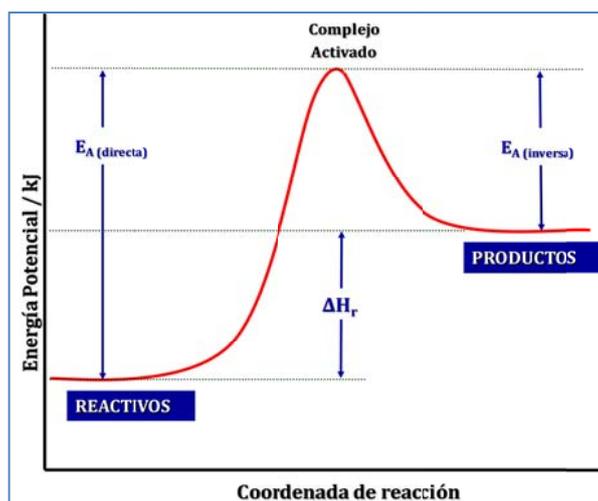
b) Falso. La adición de un catalizador no tiene ningún efecto sobre la energía libre de Gibbs de la reacción. Además, el hecho de que un proceso sea espontáneo no quiere decir que sea rápido.

c) Falso. La adición de un catalizador disminuye por igual la energía de activación tanto de la reacción directa como la de la reacción inversa por lo que no tiene ningún efecto sobre la entalpía de la reacción.

Como se observa en la figura:

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

d) Verdadero. Ya que las tres propuestas anteriores son falsas.



La respuesta correcta es la **d**.

6.46. En una reacción espontánea:

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

(O.Q.L. Murcia 2004)

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

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

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

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

La respuesta correcta es la **a**.

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

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

(O.Q.L. Murcia 2004)

En el caso de utilizar reactivos cuyo estado de agregación es sólido, la velocidad de reacción aumenta al aumentar la superficie específica de los mismos.

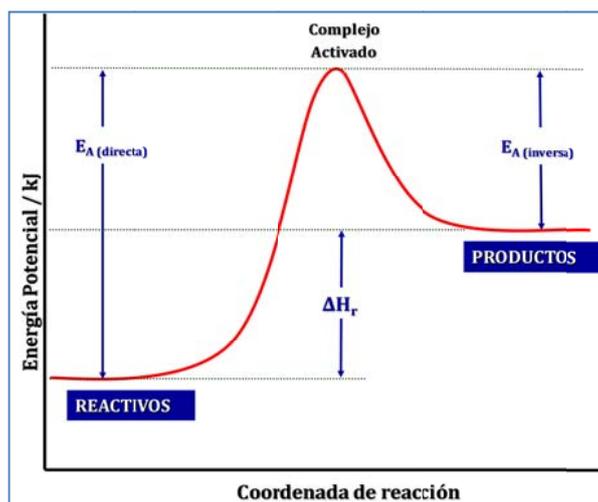
La respuesta correcta es la **c**.

6.48. Dada una reacción química que se puede producir tanto de forma directa como inversa y sabiendo que la reacción directa es endotérmica, se puede afirmar que:

- La energía de activación de ambas será la misma.
- La energía de activación de la inversa será menor que la directa.
- No se tiene información para afirmar nada respecto a la relación entre sus energías de activación.
- Ninguna de las anteriores.

(O.Q.L. Murcia 2004)

El diagrama energético correspondiente a una reacción endotérmica es:

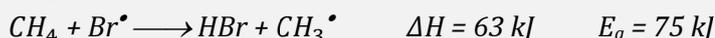
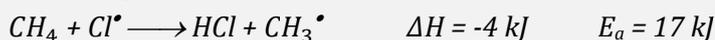


Como se observa en la figura:

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

La respuesta correcta es la **b**.

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



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

- Mayor para la segunda reacción.
- Igual para ambas reacciones.
- Mayor para la primera reacción.
- No es posible deducirlo con estos datos.

(O.Q.L. Asturias 2004)

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

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

La constante de velocidad depende la energía de activación,  $E_a$ , que indica la barrera de energía que deben superar los reactivos para convertirse en productos, y del factor preexponencial,  $k_0$ , que está relacionado con la probabilidad de que el choque entre partículas se produzca con energía suficiente y orientación adecuada:

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

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

La respuesta correcta es la **d**.

6.50. Señale la proposición correcta:

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

(O.Q.L. Madrid 2004) (O.Q.L. Asturias 2008)

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

c) **Verdadero**. El término  $e^{-E_A/RT}$  carece de unidades por tratarse de una exponencial.

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

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

La constante de velocidad es:

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

La respuesta correcta es la **c**.

6.51 ¿Cuál de estas afirmaciones no es correcta?

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

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

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

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

La constante de velocidad depende de la temperatura:

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

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

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

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

d) Verdadero. Las enzimas son biocatalizadores.

La respuesta correcta es la **c**.

6.52. La reacción:



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

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

(O.Q.N. Luarca 2005)

La ecuación de velocidad correspondiente a la reacción es:

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

Sustituyendo:

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

La respuesta correcta es la **d**.

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

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

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

(O.Q.N. Luarca 2005)

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

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

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

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

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

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

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

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = k \cdot t$$

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

$$[A] = \frac{[A_0]}{2}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad:

$$\frac{2}{[A_0]} - \frac{1}{[A_0]} = k \cdot t_{1/2} \quad \text{se obtiene} \quad t_{1/2} = \frac{1}{k [A_0]}$$

Como se observa,  $t_{1/2}$  no es constante ya que depende de  $[A_0]$ .

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

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

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

La constante de velocidad es:

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

Estas unidades no coinciden con las propuestas.

La respuesta correcta es la **d**.

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

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

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

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

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

a)  $0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

b)  $0,022 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

c)  $0,089 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

d)  $9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

e)  $0,011 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

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

La velocidad inicial se calcula mediante la expresión:

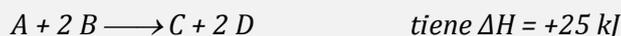
$$r = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

Se obtienen los siguientes valores para la velocidad inicial:

$$\left. \begin{aligned} r &= - \frac{(1,490 - 1,512) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{(1,0 - 0,0) \text{ min}} = 0,022 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \\ r &= - \frac{(1,469 - 1,512) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{(2,0 - 0,0) \text{ min}} = 0,0215 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \\ r &= - \frac{(1,469 - 1,490) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{(2,0 - 1,0) \text{ min}} = 0,021 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \end{aligned} \right\} \bar{r} = \mathbf{0,022 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}$$

La respuesta correcta es la **b**.

6.55 La reacción:

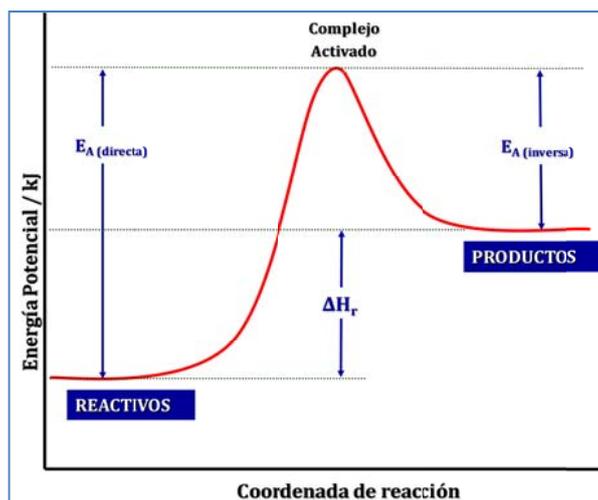


¿Cuál será el valor de la energía de activación?

- a) -25 kJ
- b) 25 kJ
- c) Menos de 25 kJ
- d) Más de 25 kJ

(O.Q.L. Murcia 2005)

El diagrama energético correspondiente a una reacción endotérmica es:



Como se observa en la figura:

$$E_A (\text{directa}) > \Delta_r H$$

La respuesta correcta es la **d**.

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

- a) 45 minutos
- b) 75 minutos
- c) 60 minutos
- d) Para calcularlo tenemos que conocer la constante de reacción.

(O.Q.L. Murcia 2005)

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

$$[A] = \frac{[A_0]}{2}$$

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

$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = -k \cdot t$$

Sustituyendo en la ecuación:

$$\ln \frac{[A_0]/2}{[A_0]} = -k \cdot t_{1/2} \quad \longrightarrow \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{30 \text{ min}} = 2,31 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

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

$$\ln \frac{0,25 [A]_0}{[A]_0} = -2,31 \cdot 10^{-2} \cdot t \quad \longrightarrow \quad t = 60 \text{ min}$$

La respuesta correcta es la **c**.

6.57. De las siguientes afirmaciones:

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

Son correctas:

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

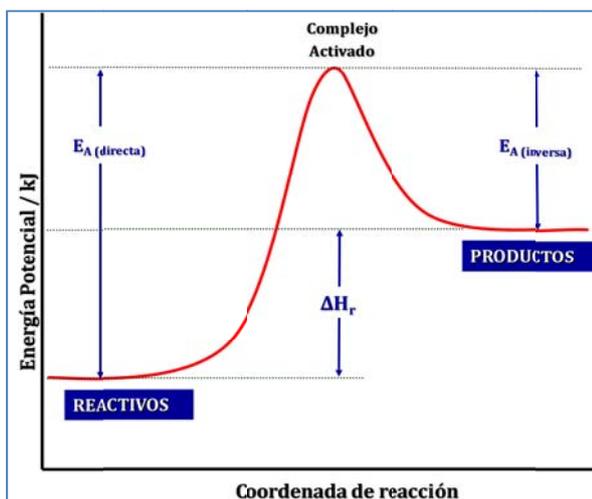
(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2005)

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

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

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

La respuesta correcta es la **d**.



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

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

(O.Q.L. Asturias 2005)

La ecuación de velocidad de la reacción es:

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

Sustituyendo para los valores dados:

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

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

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

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

La velocidad en estas condiciones es:

$$v = k (0,6) (0,8) = \mathbf{0,48 k}$$

No coincide ninguna respuesta y la que más se aproxima es la **b**.

6.59. La vida media de una reacción de segundo orden es de 25 s cuando la concentración inicial de reactivo es 0,5 M. ¿Cuál es la constante de velocidad de esta reacción?

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

(O.Q.N. Vigo 2006)

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

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

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

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

Sustituyendo en la ecuación:

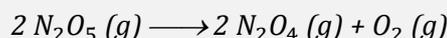
$$\frac{2}{[\text{A}_0]} - \frac{1}{[\text{A}_0]} = k \cdot t_{1/2} \longrightarrow k = \frac{1}{t_{1/2} [\text{A}_0]}$$

Sustituyendo los datos dados:

$$k = \frac{1}{25 \cdot 0,5} = \mathbf{8,00 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

La respuesta correcta es la **c**.

6.60. La reacción:



obedece a la ley de velocidad:  $\Delta[\text{N}_2\text{O}_5] / \Delta t = 6,21 \cdot 10^{-4} [\text{N}_2\text{O}_5]$ . Si la concentración inicial de  $\text{N}_2\text{O}_5$  es 0,5 M, ¿cuánto tiempo tardará en disminuir hasta el 30% de la cantidad inicial?

- a) 5430 s
- b) 5647 s
- c) 1939 s
- d) 3877 s
- e) 4354 s

(O.Q.N. Vigo 2006)

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

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

El tiempo que debe transcurrir para que  $[N_2O_5] = 0,3 [N_2O_5]_0$

$$\ln \frac{0,3 \cdot 0,5}{0,5} = -6,21 \cdot 10^{-4} t \quad \longrightarrow \quad t = \mathbf{1939 \text{ s}}$$

La respuesta correcta es la **c**.

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

- Las moléculas no pueden superar la energía de activación.
- La reacción no es espontánea.
- La reacción es espontánea.
- La madera utilizada no está seca.

(O.Q.L. Murcia 2006)

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

La respuesta correcta es la **a**.

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

- El valor de  $\Delta G$  pasa de positivo a negativo una vez iniciado el proceso.
- Al aumentar la temperatura cambia la velocidad de reacción.
- Al ser una reacción exotérmica cambia la energía de activación.
- La madera es de pino resinero.

(O.Q.L. Murcia 2006)

En la reacción de combustión de la madera se desprende calor, se trata de un proceso exotérmico. Este calor aumenta la temperatura del proceso por lo que de acuerdo con la ecuación de Arrhenius aumenta la constante de velocidad de la reacción:

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

y por consiguiente, la velocidad de la reacción.

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

La respuesta correcta es la **b**.

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

- En ausencia de agua  $\Delta G$  de la reacción es positivo.
- Cuando se produzca la reacción se va a consumir agua.
- La energía de activación del proceso cambia con la humedad del ambiente.
- El proceso de envasado del pegamento se ha de realizar en una atmósfera seca.
- Todas las respuestas son correctas.

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

Si el vapor de agua actúa como catalizador de la reacción y la presencia de un catalizador disminuye la energía de activación de una reacción, al cambiar la humedad ambiente cambia la energía de activación del proceso.

La respuesta correcta es la **c**.

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

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

puede decirse que:

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

(O.Q.L. Murcia 2006)

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

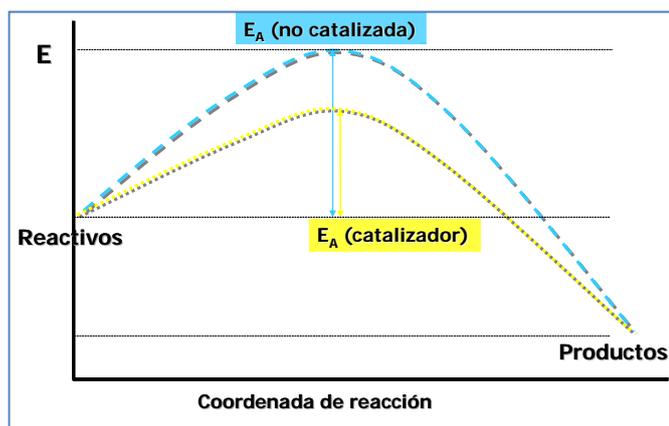
b) Falso. Si se aumenta el valor de [A] sí que es cierto que aumenta la velocidad de la reacción, pero el factor de aumento también depende del valor de [B].

c) Falso. De acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

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

al aumentar la temperatura aumenta la constante de velocidad de la reacción y también la velocidad de la reacción.

d) Falso. La adición de un catalizador disminuye la energía de activación de la reacción.



La respuesta correcta es la **a**.

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

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

(O.Q.L. Murcia 2006)

Una reacción explosiva se caracteriza porque:

- Se desprende una gran cantidad de calor, por tanto, se trata de un proceso exotérmico.
- Este calor se desprende en muy poco tiempo, lo que implica que la reacción se lleva a cabo a una elevada velocidad.

La respuesta correcta es la **d**.

6.66. Para la siguiente reacción  $2A + B \longrightarrow \text{Productos}$ .

Determina la ley de velocidad de reacción, a partir de los siguientes datos:

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

¿Cuál es la ecuación de velocidad para esta reacción?

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

(O.Q.L. Madrid 2006)

La ecuación de velocidad es:

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

Relacionando las velocidades de los experimentos 1 y 2:

$$\frac{8 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-2}} = \frac{k (0,2)^a (0,1)^b}{k (0,1)^a (0,1)^b} \longrightarrow 2^a = 2^2 \longrightarrow a = 2$$

Relacionando las velocidades de los experimentos 2 y 4:

$$\frac{8 \cdot 10^{-2}}{8 \cdot 10^{-2}} = \frac{k (0,2)^a (0,2)^b}{k (0,2)^a (0,1)^b} \longrightarrow 2^b = 1 \longrightarrow b = 0$$

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

La respuesta correcta es la **b**.

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

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

(O.Q.L. Madrid 2006)

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

$$\ln \frac{A}{A_0} = -kt$$

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

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

Sustituyendo:

$$\ln \frac{A}{A_0} = -\frac{\ln 2}{t_{1/2}} (3t_{1/2}) \quad \longrightarrow \quad \frac{A}{A_0} = \frac{1}{8}$$

La respuesta correcta es la **d**.

6.68. Indica cuál de los siguientes enunciados es erróneo:

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

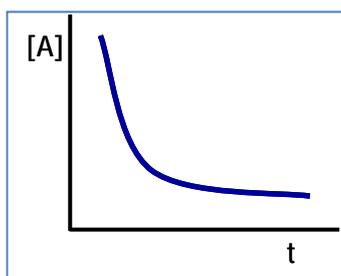
(O.Q.L. Asturias 2006)

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

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

siendo  $\nu$  el coeficiente estequiométrico de la sustancia A.

b) Verdadero. Al disminuir la concentración del reactivo con el transcurso del tiempo, la velocidad se hace menor. Si se representa gráficamente se obtiene:



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

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

siendo el coeficiente estequiométrico  $\nu$ ,  $< 0$  para un reactivo y  $> 0$  para un producto.

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

La respuesta correcta es la **d**.

6.69. Muchas reacciones, aparentemente sencillas, transcurren en realidad a través de varias etapas. Esto hace que la velocidad global esté fuertemente influenciada por la velocidad de aquéllas. Se puede decir que la velocidad del proceso global:

- a) Es la suma de las velocidades de las etapas.
- b) Depende fundamentalmente de la etapa más lenta.
- c) Depende fundamentalmente de la etapa más rápida.

(O.Q.L. La Rioja 2006)

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

La respuesta correcta es la **b**.

(Similar a la propuesta en Murcia 2002).

6.70. La constante de velocidad de una reacción química:

- a) Puede expresarse en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
- b) Puede expresarse en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}$
- c) Sus unidades dependen del orden global de la reacción

(O.Q.L. La Rioja 2006)

La ecuación de velocidad correspondiente a una reacción de un determinado orden n es:

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

La constante de velocidad es:

$$k = \frac{r}{[A]^n} \quad \text{las unidades de k son} \quad \frac{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}{(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^n} = \text{mol}^{(1-n)}\cdot\text{L}^{(n-1)}\cdot\text{s}^{-1}$$

La respuesta correcta es la c.

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

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

(O.Q.N. Córdoba 2007)

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

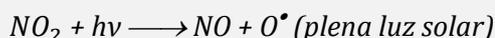
$$r = k [A]^2$$

La constante de velocidad es:

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

La respuesta correcta es la c.

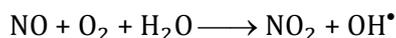
6.72. El smog fotoquímico consiste, entre otros procesos, en la generación de radicales  $\text{OH}^\bullet$  a través de la secuencia de reacciones (con todos los reactivos y productos en fase gaseosa)



- a) La tercera etapa es la etapa determinante de la velocidad (e.d.v.).
- b) El  $\text{NO}_2$  es un catalizador.
- c) El radical  $\text{O}^\bullet$  es un inhibidor.
- d) La primera etapa es la e.d.v.
- e) Ninguna de las anteriores.

(O.Q.N. Córdoba 2007)

La ecuación química correspondiente a la reacción global es:



- a) Falso. La etapa determinante de la velocidad es la más lenta. Para este mecanismo la etapa más lenta es la primera.

b) Falso. El  $\text{NO}_2$  no es un catalizador ya que es un producto. En la segunda etapa solo se consume la mitad del que se produce en la primera.

c) Falso. Todo lo contrario cataliza la tercera reacción que transcurre muy rápida.

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

La respuesta correcta es la **d**.

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

a) Modificar la concentración de los productos y reactivos.

b) Introducir un catalizador.

c) Variar el volumen del recipiente de la reacción.

d) Reducir la presión a temperatura constante.

(O.Q.L. Murcia 2007)

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

b) **Verdadero.** La adición de un catalizador disminuye la energía de activación de la reacción pero modifica la constante de velocidad. De acuerdo con la ecuación de *Arrhenius*:

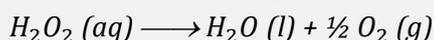
$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

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

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

La respuesta correcta es la **b**.

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



y la ecuación de velocidad:

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

Sabiendo que  $k = 7,30 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , calcula el tiempo necesario para la desaparición del 60% del agua oxigenada a partir de una concentración inicial de 0,5 M es:

a) 545 s

b) 304 s

c) 20,9 min

d) 11,7 min

(O.Q.L. Madrid 2007)

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

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

Sustituyendo:

$$\ln \frac{0,4 \cdot 0,5}{0,5} = -7,30 \cdot 10^{-4} t \quad \longrightarrow \quad t = 1255 \text{ s} \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 20,9 \text{ min}$$

La respuesta correcta es la **c**.

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

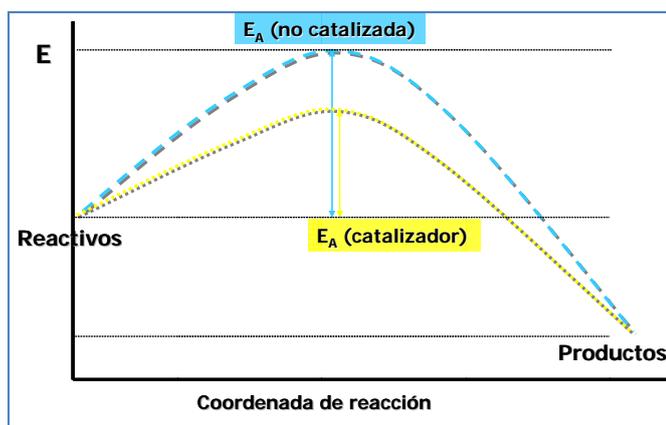
- Disminuyendo el valor de la energía de activación de la reacción directa.
- Disminuyendo el valor de la energía de activación de la reacción inversa.
- Conduciendo a una mayor cantidad de productos.
- No afectando a las concentraciones de productos y reactivos.

(O.Q.L. Castilla y León 2007)

El diagrama energético correspondiente a una reacción catalizada es:

La adición de un catalizador disminuye por igual las energías de activación de las reacciones directa e inversa y no afecta a las cantidades de las sustancias presentes en el equilibrio.

La respuesta correcta es la **d**.



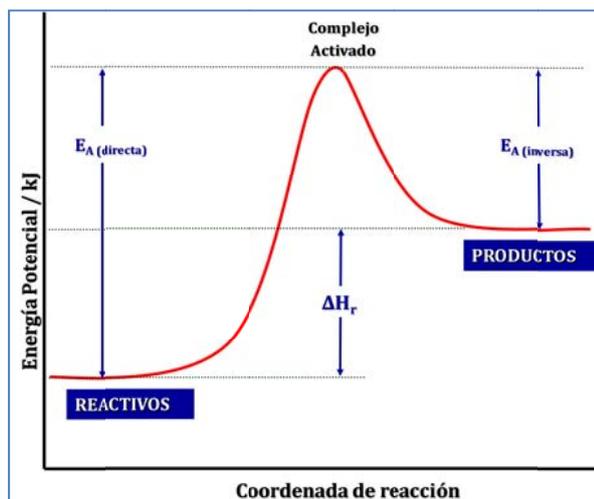
6.76. Si en una reacción  $R \longrightarrow P$ , se sabe que la energía de los productos es mayor que la de los reactivos, se puede afirmar que:

- La reacción absorbe energía.
- La reacción es exotérmica.
- La reacción es espontánea.
- Se necesita un catalizador para que se verifique la reacción.

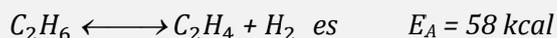
(O.Q.L. Madrid 2007)

Según se observa en el diagrama energético correspondiente a una reacción en la que los productos tienen mayor energía que los reactivos se trata de una reacción endotérmica, aquella en la que produce una absorción neta de energía.

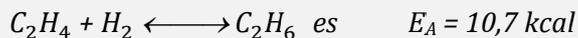
La respuesta correcta es la **a**.



6.77. La información cinética para la reacción:



y para la reacción catalizada:



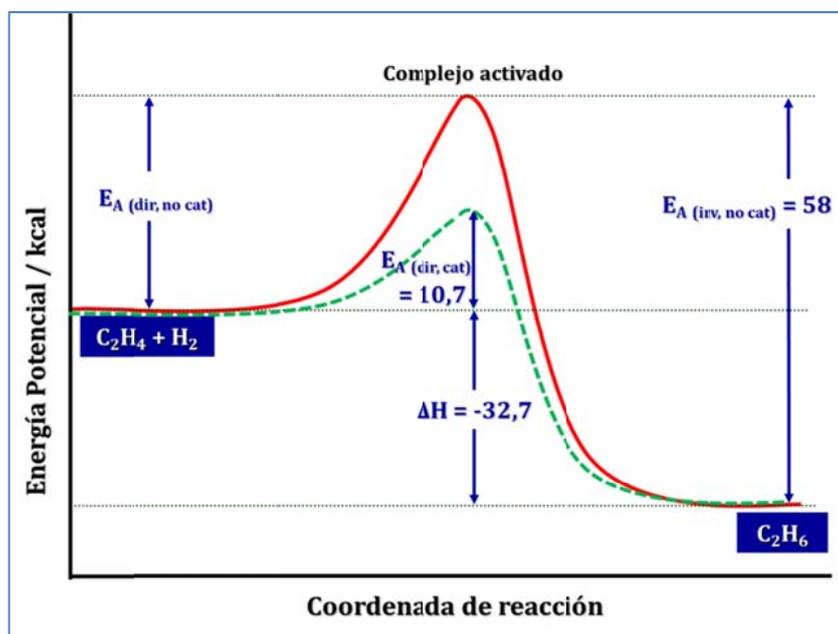
¿Cuál será la energía de activación para la reacción no catalizada?

- 47,3 kcal
- 68,7 kcal
- 25,3 kcal
- 40,7 kcal

Datos.  $\Delta_f H$  ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ):  $\text{C}_2\text{H}_6 = -20,2$ ;  $\text{C}_2\text{H}_4 = 12,5$

(O.Q.L. Madrid 2007)

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



de aquí se deduce que:

$$\Delta_r H = E_A(\text{directa}) - E_A(\text{inversa}) \longrightarrow E_A(\text{directa}) = 58 \text{ kcal} - 32,7 \text{ kcal} = \mathbf{25,3 \text{ kcal}}$$

La respuesta correcta es la **c**.

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

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

(O.Q.L. La Rioja 2007)

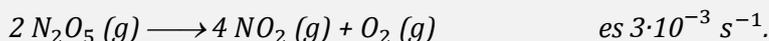
De acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

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

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

La respuesta correcta es la **a**.

6.79. La constante de velocidad de la reacción:



Para esta reacción puede afirmarse que:

- a) La velocidad de la reacción es directamente proporcional al cuadrado de la concentración de  $\text{N}_2\text{O}_5$ .
- b) El tiempo necesario para que la concentración inicial de  $\text{N}_2\text{O}_5$  se reduzca a la mitad vale 231 s.
- c) El tiempo necesario para que la concentración inicial de  $\text{N}_2\text{O}_5$  se reduzca a la mitad es mayor cuanto mayor es dicha concentración inicial.
- d) La reacción es de orden uno respecto al  $\text{O}_2$ .
- e) El orden global de la reacción es siete.

(O.Q.N. Castellón 2008)

Si la constante de velocidad tiene unidades de  $\text{s}^{-1}$  quiere decir que se trata de una reacción de orden 1.

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

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

b) **Verdadero**. Si la constante de velocidad tiene unidades de  $\text{s}^{-1}$  quiere decir que se trata de una reacción de orden 1.

En una reacción de orden 1,  $t_{1/2}$  se obtiene mediante la expresión:

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

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

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

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

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

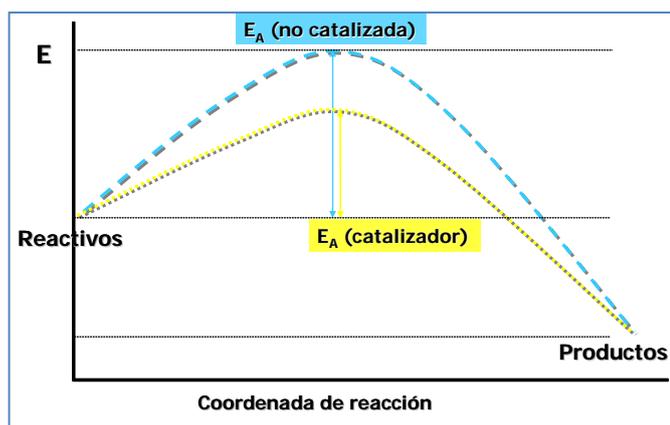
La respuesta correcta es la **b**.

6.80. ¿Cuál es el efecto de un catalizador sobre una reacción en equilibrio?

- a) Aumentar el rendimiento de la reacción.
- b) Lograr que la variación de la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) se haga negativa.
- c) Ninguno, porque afecta por igual a la reacción y directa que a la inversa.
- d) Permite que las reacciones endotérmicas transcurran a temperatura ambiente.

(O.Q.L. Murcia 2008)

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



Al disminuir la energía de activación las reacciones transcurren en menos tiempo por lo que aumenta la velocidad de ambas reacciones. Aplicado al equilibrio químico, éste no se ve afectado por la presencia del catalizador, lo que ocurre es que el equilibrio se alcanza antes.

La respuesta correcta es la **c**.

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

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

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

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

(O.Q.L. Murcia 2008)

La ecuación de velocidad correspondiente a la reacción es:

$$r = k [A][B] = k \frac{n_A}{V} \frac{n_B}{V}$$

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

$$r' = k [A][B] = k \frac{n_A}{V/2} \frac{n_B}{V/2} = 4k \frac{n_A}{V} \frac{n_B}{V}$$

La relación entre ambas velocidades es:

$$\frac{r'}{r} = \frac{4k \frac{n_A}{V} \frac{n_B}{V}}{k \frac{n_A}{V} \frac{n_B}{V}} = 4$$

El factor de aumento de velocidad es 4.

La respuesta correcta es la **c**.

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

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

Se deduce que la ecuación de velocidad es

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

(O.Q.L. Murcia 2008)

La ecuación de velocidad de la reacción es:

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

Sustituyendo para cada experimento:

$$v_1 = k (0,10)^a (0,20)^b = 32$$

$$v_2 = k (0,10)^a (0,10)^b = 8$$

$$v_3 = k (0,30)^a (0,10)^b = 24$$

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

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k (0,10)^a (0,20)^b}{k (0,10)^a (0,10)^b} = \frac{32}{8} \longrightarrow 2^b = 2^2 \longrightarrow b = 2$$

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{k (0,30)^a (0,10)^b}{k (0,10)^a (0,10)^b} = \frac{24}{8} \longrightarrow 3^a = 3 \longrightarrow a = 1$$

La ecuación de velocidad de la reacción es:

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

La respuesta correcta es la **a**.

6.83. ¿Puede darse el caso de dos reacciones químicas, una exotérmica y otra endotérmica, con la misma energía de activación?

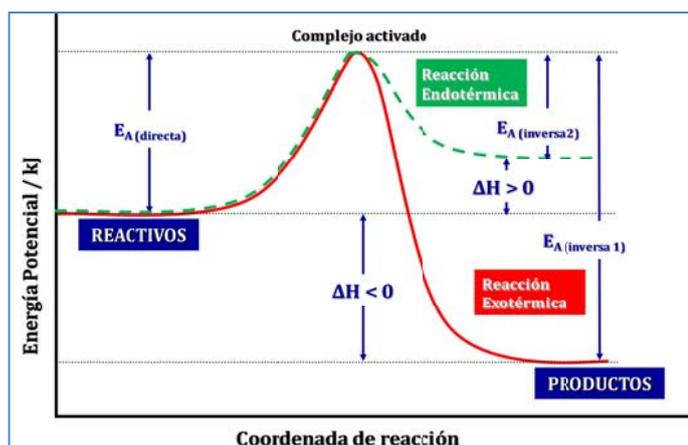
- a) No, las reacciones exotérmicas se caracterizan por poseer energías de activación positivas y en las endotérmicas ésta siempre es negativa.  
 b) Sí, siempre que una reacción sea la reacción inversa de la otra.  
 c) Sí, porque el carácter exo- o endotérmico de una reacción es independiente de su energía de activación.  
 d) Sí, siempre que se trate de reacciones catalizadas en disolución.

(O.Q.L. Murcia 2008)

Como se observa en el diagrama de entalpías ambas reacciones tienen la misma energía de activación directa y diferente energía de activación inversa.

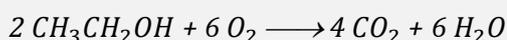
La entalpía de la reacción se obtiene a partir de la diferencia entre ambas energías de activación, directa e inversa.

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



La respuesta correcta es la c.

6.84. Para la siguiente reacción de combustión:



La velocidad de desaparición de etanol

- Es igual a la velocidad de desaparición de oxígeno.
- Es el doble de la velocidad de formación de  $\text{CO}_2$ .
- Es la tercera parte de la velocidad de formación de  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Es tres veces mayor que la velocidad de desaparición de oxígeno.

(O.Q.L. Madrid 2008)

La velocidad de reacción es:

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

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

$$\frac{1}{2} r_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = \frac{1}{6} r_{\text{O}_2} \longrightarrow r_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = \frac{1}{3} r_{\text{O}_2}$$

b) Falso. La relación entre las velocidades de desaparición del etanol y de formación del  $\text{CO}_2$  es:

$$\frac{1}{2} r_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = \frac{1}{4} r_{\text{CO}_2} \longrightarrow r_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = \frac{1}{2} r_{\text{CO}_2}$$

c) **Verdadero**. La relación entre las velocidades de desaparición del etanol y de formación del  $\text{H}_2\text{O}$  es:

$$\frac{1}{2} r_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = \frac{1}{6} r_{\text{H}_2\text{O}} \longrightarrow r_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = \frac{1}{3} r_{\text{H}_2\text{O}}$$

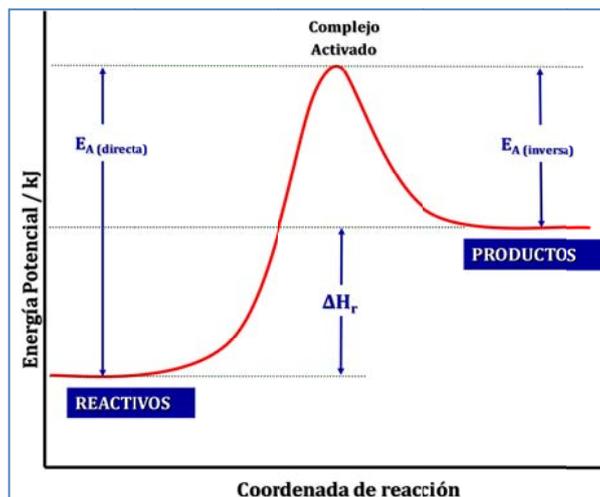
La respuesta correcta es la c.

6.85. Para una reacción endotérmica, que se realiza en una sola etapa, se ha determinado el calor de reacción ( $\Delta H = 100 \text{ kJ}$ ). De los siguientes valores para la energía de activación, ¿cuál se puede descartar con seguridad?

- 125 kJ
- 150 kJ
- 59 kJ
- 102 kJ

(O.Q.L. Baleares 2008)

Según se observa en el diagrama energético correspondiente a una reacción endotérmica, el valor de la energía de activación directa debe ser mayor que el valor de  $\Delta H$ , por tanto, el valor de 59 kJ es absurdo.



La respuesta correcta es la **c**.

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

1. Un aumento de la concentración de A.
2. Un aumento de la concentración de B.
3. Un aumento de la temperatura.

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

- a) Solo el 1 y el 2.
- b) Solo el 3.
- c) Solo el 1 y el 3.
- d) El 1, el 2 y el 3.

(O.Q.L. Asturias 2008)

La ecuación de velocidad es:

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

- 1) Si aumenta [A] el valor de r aumenta.
- 2) Si aumenta [B] el valor de r permanece constante.
- 3) De acuerdo con la ecuación de Arrhenius, si aumenta la temperatura aumenta el valor de k:

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

y si aumenta el valor de k también aumenta el valor de r.

La respuesta correcta es la **c**.

6.87. Para la reacción:  $A + B \longrightarrow C$ , la ecuación de velocidad es:  $v = k [A]^{1/2} [B]$ . ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es falsa?

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

(O.Q.L. Canarias 2008)

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

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

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

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

relacionando ambas velocidades se tiene que:

$$\frac{v_1}{v_2} = 2$$

Como se observa, la velocidad se reduce a la mitad.

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

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

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

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

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

relacionando ambas velocidades se tiene que:

$$\frac{v_1}{v_2} = 2^{1,5}$$

Como se observa, la velocidad se modifica.

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

La respuesta correcta es la **c**.

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

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

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

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

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

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

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

La respuesta correcta es la **b**.

6.89. Al añadir un catalizador a una reacción:

a) Desplaza el equilibrio hacia la reacción directa.

b) La reacción se hace más espontánea al hacerse más negativo  $\Delta G$ .

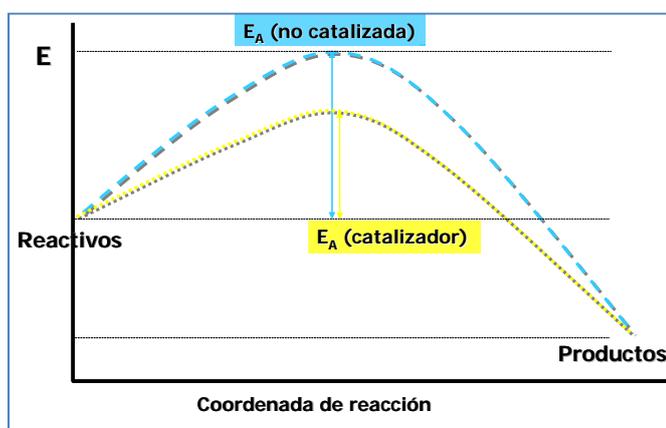
c) Las velocidades de las reacciones directa e inversa aumentan por igual.

d) Disminuye el orden total de la reacción.

(O.Q.L. La Rioja 2008)

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

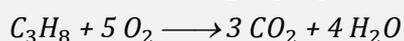
Tal como se observa en la figura, el catalizador disminuye por igual las energías de activación de las reacciones directa e inversa.



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

La respuesta correcta es la **c**.

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



Con esta información puede asegurarse que:

a) El orden total de la reacción directa es 6.

b) El orden total de la reacción inversa es 7.

c) Para quemar un mol de propano se necesitan 5 moles de  $\text{O}_2$ .

d) El orden total de la reacción directa depende de la presión de  $\text{O}_2$ .

e) Los moles de  $\text{O}_2$  necesarios para quemar 1 mol de propano dependen del mecanismo de la reacción.

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

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

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

d) Falso. La ecuación de la velocidad de la reacción es:

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

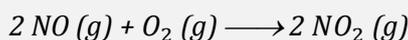
Sin datos cinéticos experimentales es imposible determinar los valores de a y b, los órdenes parciales respecto a cada reactivo.

e) Falso. Los moles de O<sub>2</sub> necesarios para la combustión del propano vienen determinados por la estequiometría de la reacción.

La respuesta correcta es la **b**.

(En Castilla-La Mancha 2010 se reemplaza la propuesta d por la e).

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



a 250°C es de orden parcial 2 respecto al monóxido de nitrógeno y orden parcial 1 respecto al oxígeno y el valor de la constante cinética es  $k = 6,5 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Por lo tanto, a dicha temperatura, cuando las concentraciones iniciales de los reactivos son  $[\text{NO}] = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  y  $[\text{O}_2] = 0,210 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , la velocidad de reacción será:

a)  $13,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

b)  $273 \text{ s}^{-1}$

c)  $54,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

d)  $6,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

(O.Q.L. La Rioja 2008)

La ecuación de la velocidad de la reacción es:

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

Sustituyendo

$$r = (6,5 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}) (0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 (0,210 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \mathbf{13,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

La respuesta correcta es la **a**.

6.92. Para una reacción química:

a) La ecuación de velocidad  $v = k [\text{A}] [\text{B}]^2$  indica que las unidades de la constante de cinética son  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

b) Las unidades de la velocidad dependen del orden la reacción.

c) La energía de activación es independiente de la temperatura pero varía con la presencia de un catalizador.

d) La velocidad de reacción puede aumentar o disminuir dependiendo del signo de la energía de activación.

e) Las unidades de la constante de velocidad son siempre  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

(O.Q.N. Ávila 2009)

a) Falso. Para esa reacción las unidades de la constante de velocidad son:

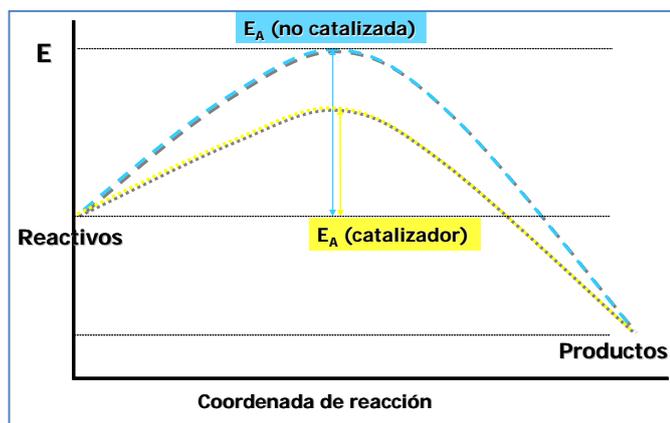
$$k = \frac{r}{[\text{A}] [\text{B}]^2} \longrightarrow \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^3} = \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

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

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

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

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



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

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

La respuesta correcta es la c.

6.93. Si se habla de un catalizador se puede afirmar que al adicionarlo en una reacción:

- Modifica la entalpía de la reacción.
- Modifica la energía libre del proceso.
- Rebaja la energía de activación.
- Modifica el estado de equilibrio de la reacción.

(O.Q.L. Murcia 2009)

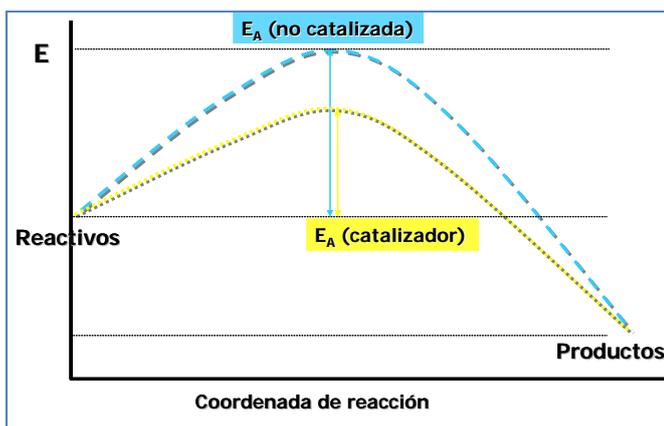
El diagrama energético correspondiente a una reacción catalizada es:

a-b) Falso. El catalizador no afecta al valor de la entalpía ni de la energía libre de la reacción.

c) **Verdadero.** El catalizador disminuye la energía de activación de la reacción.

d) Falso. El catalizador no afecta al estado de equilibrio de la reacción.

La respuesta correcta es la c.



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

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

(O.Q.L. Murcia 2009)

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

La respuesta correcta es la **a**.

6.95. Para el proceso  $A + B + C \longrightarrow 2 D$  se conoce experimentalmente que la ecuación de velocidad es  $v = k [A] [B]$ . Por tanto, ¿cuál de las siguientes expresiones es correcta?

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

(O.Q.L. Madrid 2009)

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

b) Verdadero. Al aparecer el reactivo C en la ecuación de velocidad quiere decir que el orden parcial con respecto al mismo es cero.

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

d) Verdadero. Para esa reacción las unidades de la constante de velocidad son:

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

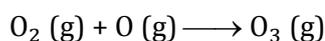
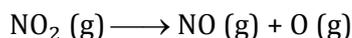
La respuesta incorrecta es la **c**.

6.96. En relación con el llamado "smog fotoquímico" indica cuál de las siguientes proposiciones es incorrecta:

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

(O.Q.L. Madrid 2009)

La formación del smog en las grandes ciudades se debe a las reacciones:



La respuesta incorrecta es la **b**.

6.97. La velocidad de una reacción a  $75^\circ\text{C}$  es 30 veces más rápida que a  $25^\circ\text{C}$ . ¿Cuál es la energía de activación para dicha reacción?

- a)  $58,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- b)  $25,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- c)  $7,05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- d)  $1,51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

(O.Q.L. La Rioja 2009)

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

La ecuación de *Arrhenius* permite obtener la energía de activación conocidas las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas:

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

Sustituyendo:

$$\ln 30 = \frac{E_A}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left[ \frac{1}{(25+273)} - \frac{1}{(75+273)} \right] \longrightarrow E_A = 58,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **a**.

(Cuestión similar a la propuesta en Oviedo 2002).

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

i) temperatura ii) concentraciones de reactivos iii) uso de catalizadores

- a) Solamente i  
b) Solamente ii  
c) Solamente i e iii  
d) i, ii e iii

(O.Q.L. La Rioja 2009)

i) **Verdadero**. La velocidad de una reacción depende de la constante de velocidad,  $k$ , y ésta aumenta con la temperatura de acuerdo con la ecuación de *Arrhenius*:

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

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

ii) Falso. La velocidad de una reacción depende de la constante de velocidad,  $k$ , y ésta aumenta con las concentraciones de las especies reaccionantes de acuerdo con ecuación cinética:

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

siendo,  $a$  = orden parcial respecto a dicho reactivo.

iii) Falso. El uso de catalizadores modifica velocidad de una reacción ya que hace disminuir la energía de activación de la misma.

La respuesta correcta es la **a**.

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

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

¿Cuál es la ecuación cinética para esta reacción?

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

(O.Q.L. La Rioja 2009)

La ecuación de velocidad de la reacción es:

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

Sustituyendo para cada experimento:

$$v_1 = k (0,10)^a (0,10)^b = 0,020$$

$$v_2 = k (0,10)^a (0,20)^b = 0,080$$

$$v_3 = k (0,30)^a (0,30)^b = 0,540$$

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

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k (0,10)^a (0,20)^b}{k (0,10)^a (0,10)^b} = \frac{0,080}{0,020} \longrightarrow 2^b = 2^2 \longrightarrow b = 2$$

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

La ecuación de velocidad de la reacción es:

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

La respuesta correcta es la **d**.

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

6.100. La ecuación química y la ecuación cinética de la reacción en fase gas entre NO y H<sub>2</sub> son:



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

¿Cuáles son las unidades de k si el tiempo está expresado en segundos y la concentración en moles por litro?

- a) L·s·mol<sup>-1</sup>
- b) L<sup>2</sup>·mol<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>
- c) mol·L<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>
- d) mol<sup>2</sup>·L<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>

(O.Q.L. La Rioja 2009)

La ecuación de velocidad corresponde a una reacción de orden 3:

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

La constante de velocidad es:

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

La respuesta correcta es la **b**.

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

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

(O.Q.N. Sevilla 2010)

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

$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = -kt$$

Sustituyendo:

$$\ln \frac{0,1}{1} = -\frac{\ln 2}{t_{1/2}} 30 \quad \longrightarrow \quad t_{1/2} = \mathbf{9,03 \text{ min}}$$

La respuesta correcta es la **b**.

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

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

(O.Q.L. Murcia 2010)

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

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

c) **Verdadero**. Como se trata de una reacción elemental en la que los coeficientes de B y C ( $\nu_B = -1$  y  $\nu_C = +1$ ), por tanto como:

$$r_B = -\frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt} \quad r_C = \frac{1}{\nu_C} \frac{d[C]}{dt}$$

se cumple que  $r_B = r_C$ .

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

La respuesta correcta es la **c**.

6.103. Si para la reacción:

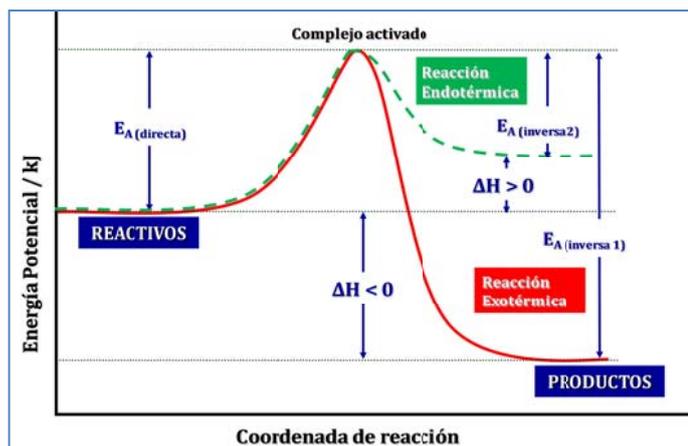


- El valor de la energía de activación para el proceso inverso valdrá 70 kJ.
- Se trata de una reacción endotérmica.
- Se puede asegurar que  $v = k [\text{NO}_2]^{1/2}$ .
- Si se añade un catalizador la energía de activación no variará.

(O.Q.L. Murcia 2010)

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

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



En este caso:

$$-57 \text{ kJ} = 13 \text{ kJ} - E_{A(\text{inversa})} \longrightarrow E_{A(\text{inversa})} = 70 \text{ kJ}$$

- b) Falso. Se trata de un proceso exotérmico ya que  $\Delta_r H < 0$ .
- c) Falso. No se dispone de datos cinéticos para poder determinar la ecuación de velocidad.
- d) Falso. Según se observa en el diagrama de energías.

La respuesta correcta es la **c**.

6.104. La velocidad de una reacción:

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

(O.Q.L. Murcia 2010)

a) **Verdadero**. La velocidad de una reacción depende de la constante de velocidad,  $k$ , y esta aumenta con la temperatura de acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

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

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

No obstante, la velocidad aumenta independientemente de cual sea el valor de  $\Delta H$ .

b-d) Falso. La velocidad de una reacción no depende de los valores de  $\Delta S$  y  $\Delta G$ .

c) Falso. La propuesta es absurda.

La respuesta correcta es la **a**.

6.105. En el proceso de Haber-Bosch, para la síntesis de  $\text{NH}_3$  a partir de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ , se emplea un catalizador para:

- a) Mejorar la pureza del  $\text{NH}_3$  producido.
- b) Evitar reacciones explosivas.
- c) Favorecer los factores cinéticos del proceso.
- d) Amortiguar los efectos de la presencia de impurezas en los gases de origen.

(O.Q.L. Murcia 2010)

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

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

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

La respuesta correcta es la **c**.

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

a) La velocidad será 8 veces mayor si se disminuye el volumen a la mitad.

b) Las unidades de  $k$  son mol/L.

c)  $k$  es independiente de la temperatura.

d) La velocidad es constante mientras transcurre la reacción.

(O.Q.L. Murcia 2010)

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

$$v_1 = k [A]^2 [B] = k \frac{[n_A]^2}{V^2} \frac{n_B}{V}$$

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

$$v_2 = k [A]^2 [B] = k \frac{[n_A]^2}{(\frac{1}{2}V)^2} \frac{n_B}{\frac{1}{2}V}$$

relacionando ambas velocidades se tiene que:

$$\frac{v_2}{v_1} = 8$$

b) Falso. La constante de velocidad es:

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

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

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

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

La respuesta correcta es la **a**.

(Esta cuestión es similar a la propuesta en Murcia 1996).

6.107. Si la ecuación cinética o ley de velocidad para una reacción química es  $v = k [A]^2[B]$ .

¿Qué le ocurrirá a la velocidad de la reacción si se duplican las concentraciones de A y B, en igualdad de condiciones?

a) Se duplicará.

b) Será ocho veces mayor.

c) Dependerá del valor de  $k$ .

d) Será cuatro veces más grande.

(O.Q.L. Madrid 2010)

De acuerdo con la ecuación de la velocidad:

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

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

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

relacionando ambas velocidades se tiene que:

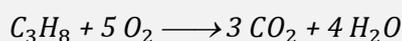
$$\frac{v_2}{v_1} = 8$$

Como se observa, la velocidad se hace ocho veces mayor.

La respuesta correcta es la **b**.

(Esta cuestión es similar a la propuesta en Murcia 1996).

6.108. Para esta reacción:



¿Cómo es la velocidad de desaparición de  $O_2$  en relación con la de producción de  $CO_2$ ?

- a) Es la misma que la velocidad de producción de  $CO_2$ .
- b) 1/5 la velocidad de producción de  $CO_2$ .
- c) 3/5 la velocidad de producción de  $CO_2$ .
- d) 5/3 la velocidad de producción de  $CO_2$ .

(O.Q.L. La Rioja 2010)

La velocidad de reacción es:

$$r = -\frac{d[C_3H_8]}{dt} = -\frac{1}{5} \frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[CO_2]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[H_2O]}{dt}$$

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

$$\frac{1}{5} r_{O_2} = \frac{1}{3} r_{CO_2} \quad \longrightarrow \quad r_{O_2} = \frac{5}{3} r_{CO_2}$$

La respuesta correcta es la **d**.

6.109. Bajo determinadas circunstancias, la reacción de  $CO$  con  $NO_2$  para dar  $CO_2$  y  $NO$  tiene la siguiente ecuación cinética:

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

¿Cuáles son las unidades de la constante cinética?

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

(O.Q.L. La Rioja 2010)

La constante de velocidad es:

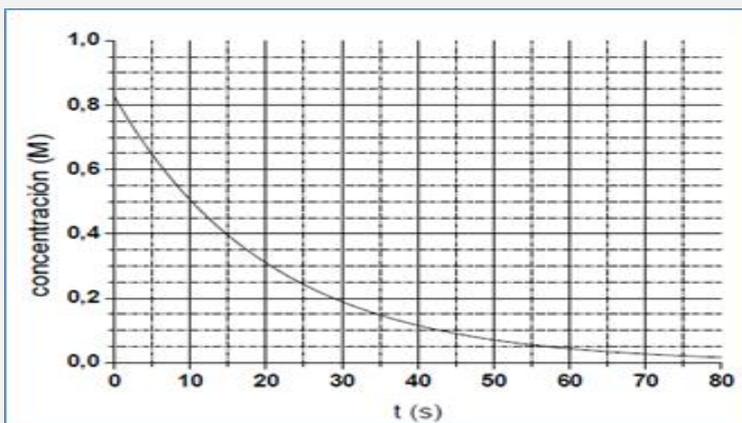
$$k = \frac{v}{[CO] [NO_2]} \quad \text{y las unidades son} \quad \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2} = \mathbf{\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}}$$

La respuesta correcta es la **a**.

(Esta cuestión es similar a la propuesta en Murcia 1996 y La Rioja 2004).

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

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



(O.Q.L. La Rioja 2010)

La velocidad instantánea se define como:

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

Eligiendo los puntos de la gráfica correspondientes a los 5 y 10 s, se obtiene:

$$v = -\frac{(0,50 - 0,65) \text{ M}}{(10 - 5) \text{ s}} = 0,030 \cdot \text{M} \cdot \text{s}^{-1}$$

Eligiendo los puntos de la gráfica correspondientes a los 0 y 10 s, se obtiene:

$$v = -\frac{(0,50 - 0,83) \text{ M}}{(10 - 0) \text{ s}} = 0,027 \cdot \text{M} \cdot \text{s}^{-1}$$

Este valor tiene más incertidumbre, ya que la concentración para  $t = 0 \text{ s}$  resulta más difícil de leer.

La respuesta que más se aproxima es la a.

6.111. Un catalizador hace que una reacción transcurra a una mayor velocidad debido a que:

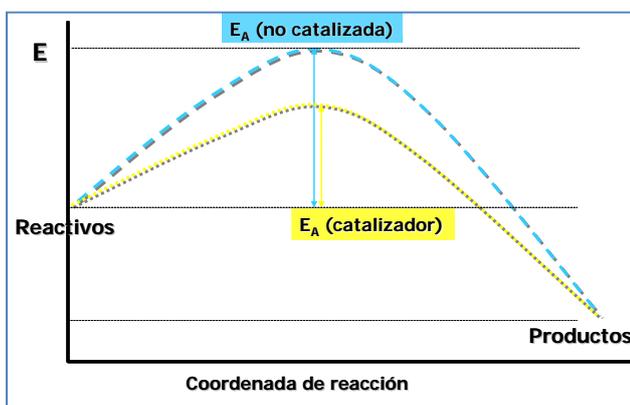
- a) Proporciona una mayor temperatura de reacción.
- b) Proporciona una alternativa de reacción con menor energía de activación.
- c) Hace que la reacción sea más exotérmica.
- d) Disminuye la entropía de la reacción.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2010)

La adición de un catalizador no tiene ningún efecto sobre la temperatura, la entalpía ni la entropía de una reacción. El catalizador actúa sobre la energía de activación de la reacción.

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

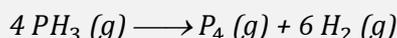
Al disminuir la energía de activación las reacciones transcurren en menos tiempo por lo que aumenta la



velocidad de ambas reacciones.

La respuesta correcta es la **b**.

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



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

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

(O.Q.N. Valencia 2011)

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

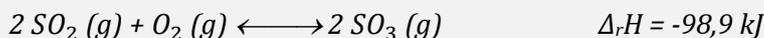
$$\ln \frac{[\text{A}]}{[\text{A}_0]} = -kt$$

Sustituyendo:

$$\ln \frac{0,5}{1} = -1,98 \cdot 10^{-2} t \quad \longrightarrow \quad t = 350 \text{ s}$$

La respuesta correcta es la **e**.

6.113. Cuando se añade un catalizador al equilibrio:



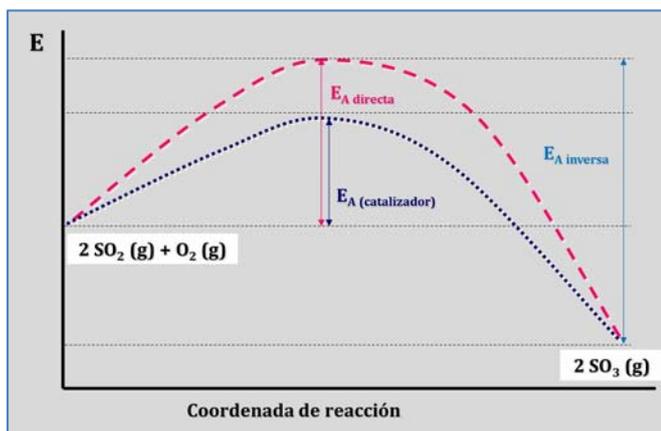
- a) Se rebaja la energía de activación de la reacción directa pero no de la inversa.
- b) Disminuye la energía libre del proceso y lo hace más espontáneo y, por tanto, más rápido.
- c) Consigue la que la reacción sea más exotérmica.
- d) Consigue la que la reacción sea más endotérmica.
- e) Disminuye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

(O.Q.N. Valencia 2011)

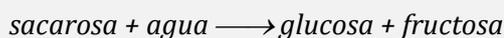
La adición de un catalizador no tiene ningún efecto sobre la energía libre de Gibbs ni sobre la entalpía de una reacción. El catalizador actúa sobre la energía de activación de la reacción.

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

La respuesta correcta es la **e**.



6.114. Una reacción muy importante en la industria del caramelo es la hidrólisis de la sacarosa:



Se trata de una reacción de primer orden donde  $v = k [\text{sacarosa}]$  por lo que las unidades de la constante de velocidad,  $k$ , son:

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

(O.Q.L. Murcia 2011)

La constante de velocidad es:

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

La respuesta correcta es la **c**.

6.115. Una sustancia desaparece siguiendo una cinética de primer orden, con un  $t_{1/2}$  de 34,0 s. ¿Cuánto tiempo se requerirá para que la concentración de la sustancia disminuya hasta un 12,5% del valor inicial?

- a) 11 s
- b) 68 s
- c) 102 s
- d) 272 s

(O.Q.L. La Rioja 2011)

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

$$[A] = \frac{[A_0]}{2}$$

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

$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = -k \cdot t$$

Sustituyendo en la ecuación:

$$\ln \frac{[A_0]/2}{[A_0]} = -k \cdot t_{1/2} \quad \longrightarrow \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{34 \text{ s}} = 2,04 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Cuando queda un 12,5% de sustancia el tiempo transcurrido es:

$$\ln \frac{0,125 [A_0]}{[A_0]} = -2,04 \cdot 10^{-2} \cdot t \quad \longrightarrow \quad t = \mathbf{102 \text{ s}}$$

La respuesta correcta es la **c**.

6.116. Si para una reacción la constante de velocidad se duplica cuando la temperatura aumenta de 15°C a 25°C. ¿Cuál debe ser el valor de la energía de activación?

- a) 487,88  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- b) 49,5  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- c) 243,94  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- d) 975,76  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

(O.Q.L. La Rioja 2011)

La ecuación de *Arrhenius* permite obtener la energía de activación conocidas las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas:

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

Sustituyendo:

$$\ln 2 = \frac{E_A}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left[ \frac{1}{(15+273)} - \frac{1}{(15+273)} \right] \longrightarrow E_A = 49,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **b**.

(Cuestión similar a la propuesta en La Rioja 2009).

6.117. Para una reacción irreversible,  $A \longrightarrow B$ , ¿qué representación mostraría un comportamiento lineal si la reacción es de segundo orden respecto de A?

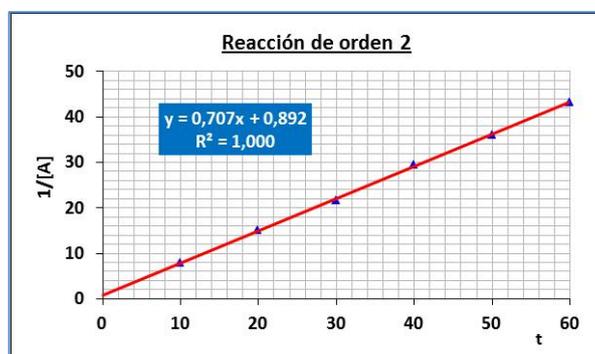
- [A] vs tiempo
- 1/[A] vs tiempo
- [A]<sup>2</sup> vs tiempo
- 1/[A]<sup>2</sup> vs tiempo

(O.Q.L. La Rioja 2011)

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

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = k \cdot t$$

Si se representa 1/[A] frente a t se obtiene una línea recta cuya pendiente es la constante de velocidad k, y cuya ordenada en el origen es 1/[A]<sub>0</sub>.



La respuesta correcta es la **b**.

6.118. Un catalizador afecta a la velocidad de una reacción:

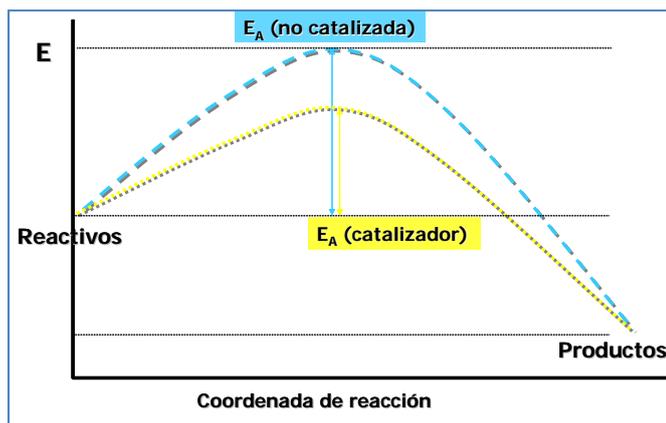
- Incrementando la energía cinética de los reactivos.
- Aumentando el número de colisiones entre los reactivos.
- Disminuyendo la diferencia energía entre reactivos y productos.
- Proporcionando una alternativa de reacción con menor energía de activación.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2011)

La adición de un catalizador no tiene ningún efecto sobre la energía cinética ni el número de colisiones que sufren los reactivos, ni cambiando a diferencia de energía entre reactivos y productos. El catalizador actúa sobre la energía de activación de la reacción.

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

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



La respuesta correcta es la **d**.

(Cuestión similar a la propuesta en Castilla-La Mancha 2010).

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

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

(O.Q.L. Canarias 2011)

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

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

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

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

d) Falso. La velocidad de una reacción  $A \longrightarrow P$ , se define como:

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$$

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

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

$$r = k[A]$$

y esta aumenta con la temperatura de acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

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

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

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

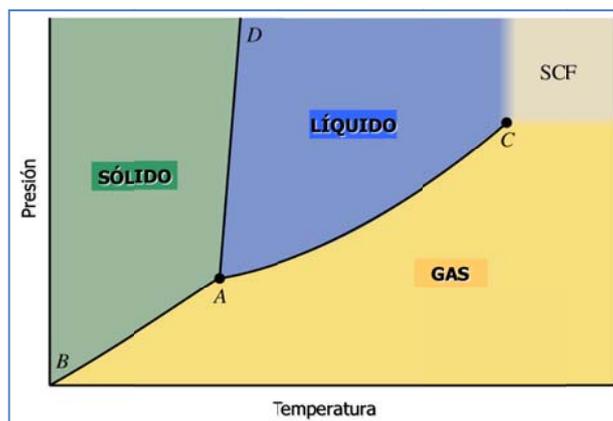
**7. EQUILIBRIO QUÍMICO**

7.1. Si para una sustancia la densidad del sólido es mayor que la densidad del líquido, la pendiente de la curva del punto de fusión es:

- No puede determinarse sin el punto crítico.
- Cero.
- No puede determinarse sin el punto triple.
- Positiva.
- Negativa.

(O.Q.N. Navacerrada 1996)

Una sustancia como la que se propone presenta el siguiente diagrama de fases:



Como se observa, la curva del punto de fusión viene dada por línea AD que tiene pendiente positiva.

La respuesta correcta es la **b**.

7.2. Para la reacción:



¿Cuál es el valor de  $K_p$  a la misma temperatura?

- 13
- 0,0024
- 960
- 0,18
- 0,77

(Dato.  $R = 0,0821 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Navacerrada 1996)

La relación entre las constantes  $K_c$  y  $K_p$  viene dada por la expresión:

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

siendo

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gas} = 2 - (2 + 1) = -1$$

Sustituyendo:

$$K_p = 13 (0,082 \cdot 900)^{-1} = \mathbf{0,18}$$

La respuesta correcta es la **d**.

7.3. Para la reacción:  $\text{Hg (l)} \longleftrightarrow \text{Hg (g)}$ ,  $K_p$  a  $100^\circ\text{C}$  es  $0,00036 \text{ atm}$  y  $\Delta G^\circ$  a  $100^\circ\text{C}$  es:

- a)  $-(8,314) (100) (2,30) \log (0,00036)$   
 b)  $+(8,314) (373) (2,30) \log (0,00036)$   
 c)  $+(8,314) (100) (2,30) \log (0,00036)$   
 d)  $-(8,314) (373) (2,30) \log (0,00036)$   
 e) 0

(O.Q.N. Navacerrada 1996) (O.Q.L. Madrid 2011)

La expresión que relaciona  $\Delta G^\circ$  y la constante de equilibrio  $K_p$  es:

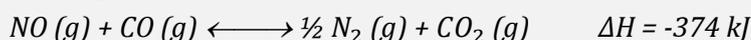
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -2,30 RT \log K_p$$

Sustituyendo:

$$\Delta G^\circ = -2,30 (8,314) (373) \log (0,00036)$$

La respuesta correcta es la **d**.

7.4. Para la siguiente reacción:



¿Qué condiciones favorecen la conversión máxima de reactivos a productos?

- a) Alta temperatura y baja presión.  
 b) Baja temperatura y baja presión.  
 c) Alta temperatura y alta presión.  
 d) Baja temperatura y alta presión.  
 e) Ninguna de estas condiciones.

(O.Q.N. Navacerrada 1996) (O.Q.L. Murcia 2006) (O.Q.L. Asturias 2009) (O.Q.L. Madrid 2009)  
 (O.Q.L. Asturias 2011) (O.Q.L. Madrid 2011)

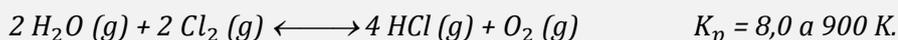
De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

- Si se aumenta la presión, el sistema se desplaza en el sentido en el que la presión disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso los productos.
- Si se disminuye la temperatura, el sistema se desplaza en el sentido en el que se desprenda calor y, por tanto, aumente la temperatura del sistema. Como se trata de un proceso exotérmico, el sistema se desplaza hacia la formación de los productos.

La respuesta correcta es la **d**.

7.5. Para la siguiente reacción:



Si las presiones iniciales de  $\text{H}_2\text{O (g)}$  y  $\text{Cl}_2 \text{ (g)}$  son  $0,10 \text{ atm}$  cada una y las presiones de  $\text{HCl (g)}$  y  $\text{O}_2 \text{ (g)}$  son  $0,25 \text{ atm}$  cada una, ¿cuál de las siguientes proposiciones es correcta?

- a)  $Q_p < K_p$  y la reacción tiene lugar hacia la derecha.  
 b)  $Q_p > K_p$  y la reacción tiene lugar hacia la izquierda.  
 c)  $Q_p < K_p$  y la reacción tiene lugar hacia la izquierda.  
 d)  $Q_p > K_p$  y la reacción tiene lugar hacia la derecha.  
 e) La reacción está en equilibrio.

(O.Q.N. Navacerrada 1996) (O.Q.L. Extremadura 2003) (O.Q.L. Sevilla 2004) (O.Q.L. Madrid 2009)

El valor de  $Q_p$  se calcula con las presiones parciales antes de alcanzarse el equilibrio:

$$Q_p = \frac{(p_{\text{HCl}})^4 (p_{\text{O}_2})}{(p_{\text{H}_2\text{O}})^2 (p_{\text{Cl}_2})^2} = \frac{(0,25)^4 (0,25)}{(0,1)^2 (0,1)^2} = 9,8$$

Como se observa,  $Q_p > K_p$ , y para que se alcance el equilibrio  $Q_p$  debe hacerse menor hasta igualarse a  $K_p$ . Para ello debe disminuir el numerador y aumentar el denominador, por lo que la reacción tiene lugar hacia la izquierda.

La respuesta correcta es la **b**.

7.6. Para la reacción:



Un aumento en el volumen del recipiente de reacción produce el siguiente efecto sobre el equilibrio:

- No se produce ningún cambio.
- El valor de  $K_p$  disminuye.
- Se produce más  $\text{H}_2 (g)$ .
- Se produce más  $\text{H}_2\text{O} (g)$ .
- El valor de  $K_p$  aumenta.

(O.Q.N. Navacerrada 1996)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante  $K_c$  es:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4} = \frac{\frac{(n_{\text{H}_2})^4}{V^4}}{\frac{(n_{\text{H}_2\text{O}})^4}{V^4}} = \frac{(n_{\text{H}_2})^4}{(n_{\text{H}_2\text{O}})^4}$$

La relación entre las constantes  $K_c$  y  $K_p$  viene dada por la expresión:

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

siendo

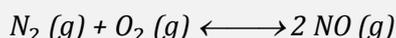
$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 4 - 4 = 0$$

Se obtiene que,  $K_c = K_p$ .

Este tipo de equilibrios en los que existe el mismo número de moles de gas en productos que en reactivos no está afectado ni por variaciones de presión ni de volumen.

La respuesta correcta es la **a**.

7.7. La reacción:



se encuentra en equilibrio a unas determinadas condiciones de presión y temperatura. Al añadir nitrógeno a la mezcla, sucede que:

- Nada, porque no se puede alterar el equilibrio.
- Se desplaza el equilibrio a la izquierda, para que también aumente la concentración de  $\text{O}_2$ .
- Disminuye el valor de la constante de equilibrio.
- Se desplaza el equilibrio a la derecha, con el fin de compensar el efecto del aumento de la concentración de  $\text{N}_2$ .

(O.Q.L. Murcia 1996)

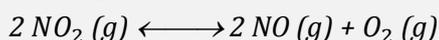
De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

- a) Falso. Al añadir  $N_2$  a temperatura constante el equilibrio se rompe.
- b) Falso. Si se añade  $N_2$ , de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que consume esta sustancia reaccionando con  $O_2$  hacia la formación de  $NO$  (derecha) por lo que la concentración  $O_2$  disminuye.
- c) Falso. Si se añade  $N_2$  a temperatura constante, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que consume esta sustancia, es decir, hacia la formación de los productos. Las nuevas cantidades de las sustancias en el equilibrio son diferentes a las existentes antes de añadir  $N_2$  pero la relación entre ellas se mantiene de acuerdo con la expresión de  $K_p$  por lo que el valor de la constante no cambia al no variar la temperatura.
- d) **Verdadero.** Tal como se ha explicado en el apartado b).

La respuesta correcta es la **d**.

7.8. Para el equilibrio:



- a)  $K_p = K_c$
- b) Se favorece la obtención del  $NO$  al aumentar la presión.
- c) Se desplaza a la izquierda al añadir  $O_2$ .
- d) Se desplaza a la derecha al añadir un catalizador.

(O.Q.L. Murcia 1996)

- a) Falso. La relación entre las constantes  $K_c$  y  $K_p$  viene dada por la expresión:

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

siendo

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 3 - 2 = 1$$

En este caso se cumple que  $K_c \neq K_p$ .

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

- b) Falso. Al aumentar la presión total del recipiente, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la presión total, es decir, en el sentido en el que disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso hacia la formación de  $NO_2$ .
- c) **Verdadero.** Si se añade  $O_2$ , de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que consume esta sustancia reaccionando con  $NO$  hacia la formación de  $NO_2$  (izquierda).
- d) Falso. Un catalizador disminuye la energía de activación tanto de la reacción directa como inversa, por tanto el equilibrio no se modifica.

La respuesta correcta es la **c**.

7.9. Una reacción química tiene una constante de equilibrio muy elevada. Por tanto:

- a) El equilibrio se alcanzará rápidamente.
- b) La mezcla de los reactivos puede ser explosiva.
- c) La velocidad no dependerá de las concentraciones de los reactivos.
- d) No se puede decir nada de la velocidad de la reacción.

(O.Q.L. Murcia 1996)

a) Falso. El tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio no depende del valor de su constante de equilibrio sino del valor las constantes cinéticas de las reacciones directa e inversa.

b) Falso. El que la mezcla de reactivos pueda ser explosiva no depende del valor de su constante de equilibrio sino de las características propias de los reactivos.

c) Falso. La velocidad de una reacción  $A \longrightarrow B$  se define como:

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

donde  $k$  es la constante cinética o de velocidad,  $[A]$  es la concentración molar del reactivo  $A$  y  $n$  es el orden parcial de la reacción respecto al mismo.

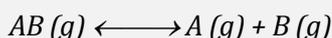
d) Verdadero. Suponiendo el equilibrio  $A \longrightarrow B$ , cuya constante de equilibrio viene dada por la expresión:

$$K_c = \frac{[B]}{[A]}$$

el hecho de que la constante de equilibrio sea muy elevada quiere decir que  $[B] \gg [A]$  pero no suministra ninguna información sobre la velocidad de la reacción.

La respuesta correcta es la **d**.

7.10. Una sustancia  $AB$  se descompone para formar  $A$  y  $B$  de acuerdo con la reacción:



siendo la constante de equilibrio 1,0. Si se introducen 2 moles de  $AB$  en un recipiente de un litro, al alcanzar el equilibrio el número total de moles será:

- a) 2
- b) 2,3333
- c) 3
- d) 4

(O.Q.L. Murcia 1996)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	AB	A	B
$n_{\text{inicial}}$	2	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
$n_{\text{formado}}$	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	2 - x	x	x

La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_c = \frac{[A] [B]}{[AB]}$$

Sustituyendo en la expresión de  $K_c$  y teniendo en cuenta que  $V = 1$  L:

$$1,0 = \frac{x^2}{2-x} \quad \longrightarrow \quad x = 1 \text{ mol}$$

El número de moles totales en el equilibrio es:

$$n_t = (2 - x) + x + x = 2 + x = \mathbf{3 \text{ mol}}$$

La respuesta correcta es la **c**.

7.11. Suponga una reacción endotérmica en fase gaseosa del tipo  $2A \longleftrightarrow B$ :

- El equilibrio se desplaza a la izquierda al aumentar la presión.
- Al aumentar la temperatura aumenta la constante de equilibrio.
- La constante de equilibrio es independiente de la temperatura.
- Ninguna de las anteriores es correcta.

(O.Q.L. Murcia 1996)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

a) Falso. Al aumentar la presión total del recipiente, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la presión total, es decir, en el sentido el que disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso hacia la formación de B (derecha).

b) **Verdadero**. Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el calor aportado y así descienda la temperatura. Al tratarse de un proceso endotérmico la reacción se desplaza hacia la formación de B (derecha).

Al alcanzarse el nuevo equilibrio se tiene que la cantidad de B es mayor que la existente en el equilibrio anterior, mientras que la cantidad de A es menor. Teniendo en cuenta que la expresión de  $K_c$  es:

$$K_c = \frac{[B]}{[A]^2}$$

el valor de la constante  $K_c$  a la nueva temperatura es mayor que el anterior.

c) Falso. De acuerdo con la ley del equilibrio químico existe un valor de la constante de equilibrio para cada temperatura.

d) No tiene sentido.

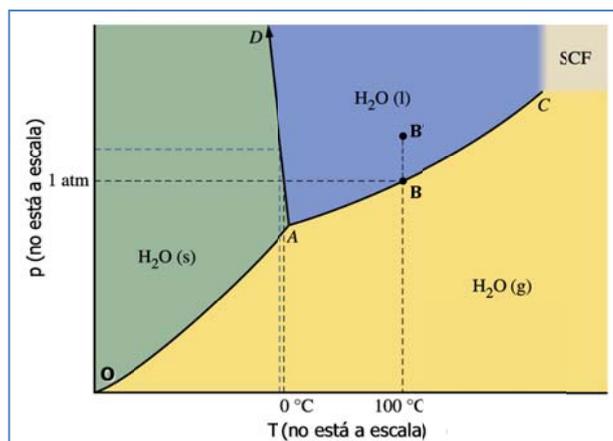
La respuesta correcta es la **b**.

7.12. La temperatura crítica en un diagrama de fases para una sustancia pura es:

- La temperatura a la que tiene lugar el punto triple.
- La temperatura a la que termina la curva de sublimación.
- La temperatura a la que el sólido, líquido y gas existen en equilibrio.
- La temperatura por encima de la cual el gas no se puede licuar por aumento de presión.
- La temperatura a la que termina la curva de puntos de fusión.

(O.Q.N. Ciudad Real 1997)

A la vista del siguiente diagrama de fases:



a-c) Falso. La temperatura del punto triple (A) es aquella en la coexisten en equilibrio los tres estados de agregación de una sustancia.

b) Falso. La curva de sublimación (línea OA) está formada por los puntos en los que se encuentran el equilibrio el sólido con el vapor y termina en el punto A donde se encuentra el punto triple.

d) **Verdadero**. La temperatura del punto crítico (C) es aquella por encima de cual no se puede licuar un vapor por mucho que se aumente la presión.

e) Falso. La curva de fusión (línea AD) está formada por los puntos en los que se encuentran el equilibrio el sólido con el líquido y termina en el punto D.

La respuesta correcta es la **d**.

7.13. El punto de ebullición normal de un líquido es:

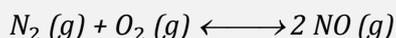
- La temperatura a la que la presión de vapor iguala a la presión atmosférica.
- La temperatura por encima de la cual un gas no puede ser condensado.
- La temperatura a la que su presión de vapor es igual a una atmósfera.
- La temperatura a la que se alcanza el equilibrio entre el líquido y el gas.
- Ninguno de los anteriores.

(O.Q.N. Ciudad Real 1997)

Un líquido hierve cuando su presión de vapor se iguala a la presión atmosférica. El punto de ebullición normal corresponde a cuando la presión atmosférica es 1 atm.

La respuesta correcta es la **c**.

7.14. La energía libre Gibbs de formación del NO (g) es  $86,69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm. Calcula la constante de equilibrio de la reacción:

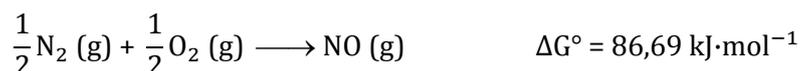


- $1,57 \cdot 10^{-31}$
- $1,07 \cdot 10^{30}$
- $2,47 \cdot 10^{30}$
- $7,24 \cdot 10^{-31}$
- $4,06 \cdot 10^{-31}$

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Ciudad Real 1997) (O.Q.L. Asturias 2008)

La ecuación termoquímica correspondiente a la formación de NO (g) es:



Como en la reacción propuesta se forman 2 moles de NO, el valor de  $\Delta G^\circ$  es el doble del valor dado, 173,38 kJ.

La expresión que relaciona  $K_p$  con  $\Delta G$  es:

$$K_p = \exp\left[\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right]$$

Sustituyendo:

$$K_p = \exp\left[\frac{-173,38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{8,314\cdot 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} (25+273) \text{ K}}\right] = 4,06\cdot 10^{-31}$$

Como se deduce del valor de la constante, a temperatura ambiente, se forma muy poco NO.

La respuesta correcta es la e.

7.15. Para la siguiente reacción:



¿Cuál de las siguientes modificaciones producirá un aumento en la concentración de  $\text{NO}_2(\text{g})$ ?

- Un aumento de la temperatura.
- Una disminución del volumen.
- La concentración de  $\text{NO}_2(\text{g})$  permanecerá constante ya que está en el equilibrio.
- Un aumento de la presión.
- Una disminución de la temperatura.

(O.Q.N. Ciudad Real 1997) (O.Q.L. Madrid 2010)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

a) **Verdadero.** Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier* el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume calor y, por tanto, disminuya la temperatura del sistema. Como se trata de un proceso endotérmico, el sistema se desplaza hacia la formación de  $\text{NO}_2$ .

b-d) Falso. Si se disminuye el volumen a temperatura constante, de acuerdo con la ley de *Boyle* aumenta la presión. Si se aumenta la presión, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier* el sistema se desplaza en el sentido en el que la presión disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

c) Falso. Carece de sentido, ya que si se altera el equilibrio cambia la composición del mismo.

e) Falso. Si se disminuye la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier* el sistema se desplaza en el sentido en el que se produzca calor y, por tanto, aumente la temperatura del sistema. Como se trata de un proceso endotérmico, el sistema se desplaza hacia la formación de  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

La respuesta correcta es la a.

7.16. Para la siguiente reacción:



Si inicialmente  $[\text{N}_2\text{O}_4] = [\text{H}_2\text{O}] = 3,60 \text{ mol/L}$ , y en el equilibrio la concentración de agua que queda sin reaccionar es  $[\text{H}_2\text{O}] = 0,60 \text{ mol/L}$ , calcule la concentración de equilibrio de  $\text{NH}_3 (\text{g})$  en mol/L.

- a) 3,00  
 b) 2,00  
 c) 2,40  
 d) 0,90  
 e) Se necesita la constante de equilibrio para el cálculo.

(O.Q.N. Ciudad Real 1997)

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	$\text{NH}_3$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{O}$
Cinicial	—	—	3,60	3,60
Ctransformado	—	—	2x	6x
Cformado	4x	7x	—	—
Cequilibrio	4x	7x	3,60 - 2x	3,60 - 6x

La concentración de  $\text{H}_2\text{O}$  en el equilibrio permite obtener el valor de x:

$$[\text{H}_2\text{O}] = 3,60 - 6x = 0,60 \quad \longrightarrow \quad x = 0,50 \text{ M}$$

La concentración de  $\text{NH}_3$  en el equilibrio es:

$$[\text{NH}_3] = 4 (0,5 \text{ M}) = \mathbf{2,00 \text{ M}}$$

La respuesta correcta es la **b**.

7.17. La posición de equilibrio no se ve afectada apreciablemente por cambios en el volumen del recipiente para la reacción:

- a)  $\text{N}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \longleftrightarrow 2 \text{NO} (\text{g})$   
 b)  $\text{P}_4 (\text{s}) + 6 \text{Cl}_2 (\text{g}) \longleftrightarrow 4 \text{PCl}_3 (\text{l})$   
 c)  $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \longleftrightarrow 2 \text{NH}_3 (\text{g})$   
 d)  $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{s}) \longleftrightarrow 2 \text{HI} (\text{g})$   
 e)  $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{l}) \longleftrightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g})$

(O.Q.N. Ciudad Real 1997) (O.Q.L. Cádiz 2008)

a) **Verdadero**. La expresión de la constante  $K_c$  es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} = \frac{\frac{(n_{\text{NO}})^2}{V^2}}{\frac{(n_{\text{N}_2})}{V} \frac{(n_{\text{O}_2})}{V}} = \frac{(n_{\text{NO}})^2}{(n_{\text{N}_2})(n_{\text{O}_2})} \quad \longrightarrow \quad \mathbf{K_c \text{ no depende de V}}$$

b) Falso. La expresión de la constante  $K_c$  es:

$$K_c = \frac{1}{[\text{Cl}_2]^6} = \frac{1}{\frac{(n_{\text{Cl}_2})^6}{V^6}} = \frac{V^6}{(n_{\text{Cl}_2})^6} \quad \longrightarrow \quad \mathbf{K_c \text{ sí depende de V}}$$

c) Falso. La expresión de la constante  $K_c$  es:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{\frac{(n_{\text{NH}_3})^2}{V^2}}{\frac{(n_{\text{N}_2})}{V} \frac{(n_{\text{H}_2})^3}{V^3}} = \frac{(n_{\text{NH}_3})^2}{(n_{\text{N}_2})(n_{\text{H}_2})^3} V^2 \longrightarrow K_c \text{ sí depende de } V$$

d) Falso. La expresión de la constante  $K_c$  es:

$$K_c = \frac{[\text{I}_2]}{[\text{H}_2]} = \frac{\frac{(n_{\text{HI}})^2}{V^2}}{\frac{(n_{\text{H}_2})}{V}} = \frac{(n_{\text{HI}})^2}{(n_{\text{H}_2})} \frac{1}{V} \longrightarrow K_c \text{ sí depende de } V$$

e) Falso. La expresión de la constante  $K_c$  es:

$$K_c = [\text{O}_2]^{1/2} = \frac{(n_{\text{O}_2})^{1/2}}{V^{1/2}} \longrightarrow K_c \text{ sí depende de } V$$

La respuesta correcta es la **a**.

7.18. Para la reacción de descomposición de carbamato de amonio:



en el equilibrio la presión total del gas es 0,843 atm a 400 K. La constante de equilibrio  $K_p$  a esta temperatura es:

- a) 0,0222
- b) 0,00701
- c) 0,843
- d) 0,0888
- e) 0,599

(O.Q.N. Ciudad Real 1997) (O.Q.L. Asturias 2007) (O.Q.L. La Rioja 2011)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante  $K_p$  es:

$$K_p = (p_{\text{NH}_3})^2 (p_{\text{CO}_2})$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción:

$$p_{\text{NH}_3} = 2 p_{\text{CO}_2} = 2p$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales:

$$p_t = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{CO}_2} = 3p \longrightarrow p = \frac{p_t}{3} = \frac{0,843 \text{ atm}}{3} = 0,281 \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de  $K_p$ :

$$K_p = (2p)^2 \cdot p = 4 (0,281)^3 = \mathbf{0,0888}$$

La respuesta correcta es la **d**.

(En Asturias 2007 ponen unidades a la constante de equilibrio, atm<sup>3</sup>, y en La Rioja 2011 se propone otra temperatura y otra presión de equilibrio).

7.19. Para una determinada reacción química entre sustancias gaseosas se sabe que  $K_p = 100$ . ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es cierta?

- a)  $\Delta G^\circ = 0$ , puesto que el sistema se encuentra en equilibrio.
- b)  $\Delta G^\circ < 0$
- c)  $\Delta G^\circ > 0$
- d) No es posible hacer ninguna afirmación relativa a  $\Delta G^\circ$ .

(O.Q.L. Murcia 1997)

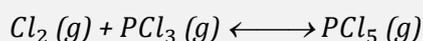
La expresión que relaciona  $\Delta G^\circ$  con  $K_p$  es:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

Como el  $\ln K_p > 0$ , como los valores de R y T son siempre positivos, entonces  $\Delta G^\circ < 0$ . Se trata de un proceso espontáneo a esa temperatura.

La respuesta correcta es la **b**.

7.20. El proceso dado por la ecuación química:



puede decirse que está en equilibrio cuando:

- a) Las constantes de velocidad se igualan.
- b) La velocidad de la reacción directa y la velocidad de la reacción inversa son nulas.
- c) Las velocidades de la reacción directa e inversa son iguales.
- d) La velocidad de la reacción directa es doble de la velocidad de la reacción inversa.

(O.Q.L. Murcia 1997)

Las velocidades de las reacciones directa e inversa correspondientes al equilibrio propuesto se definen, respectivamente, como:

$$\left. \begin{array}{l} r_1 = k_1 [\text{Cl}_2]^a [\text{PCl}_3]^b \\ r_2 = k_2 [\text{PCl}_5]^c \end{array} \right\} \text{ en el equilibrio} \longrightarrow r_1 = r_2$$

donde  $k_1$  y  $k_2$  son las respectivas constantes de velocidad,  $[\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{PCl}_3]$  y  $[\text{PCl}_5]$  son las concentraciones en el equilibrio y a, b y c son los órdenes respectivos a cada una de las especies.

Desde el punto de vista cinético, cuando las velocidades  $r_1$  y  $r_2$  se igualan, el sistema alcanza el equilibrio.

La respuesta correcta es la **c**.

7.21. La reacción de formación del amoníaco es exotérmica. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es falsa?

- a) La reacción es más rápida al aumentar la temperatura.
- b) Al aumentar la presión disminuye la concentración de los reactivos y aumenta la de los productos.
- c) Al aumentar la temperatura aumenta la concentración de los reactivos y disminuye la de los productos.
- d) Al aumentar el volumen disminuye la concentración de los reactivos y aumenta la de los productos.

(O.Q.L. Murcia 1997)

a) Verdadero. Al aumentar la temperatura, las moléculas se mueven con mayor velocidad, se producen más choques entre ellas y por lo tanto aumenta la velocidad de la reacción.

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

El equilibrio correspondiente a la formación de  $\text{NH}_3$  es:



b) Verdadero. Al aumentar la presión total del recipiente, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la presión total, es decir, en el sentido el que disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso hacia la formación de  $\text{NH}_3$  por lo que aumenta la concentración de esta sustancia mientras que disminuyen las concentraciones de los reactivos.

c) Verdadero. Al aumentar la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el calor aportado y así descienda la temperatura. Al tratarse de un proceso exotérmico la reacción se desplaza hacia la formación de los reactivos por lo que aumenta la concentración de estos, mientras que disminuye la del producto.

d) **Falso**. Al aumentar el volumen a temperatura constante disminuye la presión (ley de *Boyle*). Al disminuir la presión total del recipiente, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el el sentido en el que suba la presión total, es decir, en el sentido el que aumente el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso hacia la formación de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ , por lo que aumenta la concentración de estas sustancias (reactivos) mientras que disminuye la concentración del producto.

La respuesta correcta es la **d**.

7.22. La presión de vapor de un líquido en equilibrio con su vapor:

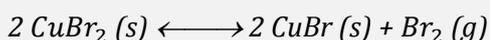
- a) Aumenta con la temperatura.
- b) Depende de los volúmenes relativos de líquido y vapor en equilibrio.
- c) Depende del área de la superficie del líquido.
- d) Depende de la cantidad de líquido presente.
- e) No depende de la temperatura.

(O.Q.N. Burgos 1998)

La presión de vapor de un líquido solo depende de la temperatura, ya que si aumenta la temperatura del líquido, éste gana energía que se emplea para romper los enlaces intermoleculares, que mantienen unidas a las moléculas en la fase líquida, y pasan a la fase vapor haciendo que el número aumente el número de moléculas en la fase vapor y con esto la presión de vapor.

La respuesta correcta es la **a**.

7.23. Para la reacción:



la presión del  $\text{Br}_2 (\text{g})$  en el equilibrio es  $1,90 \cdot 10^{-6}$  kPa a 298 K. Calcule  $\Delta G$  a 298 K cuando la presión del  $\text{Br}_2 (\text{g})$  producido en la reacción es  $1,00 \cdot 10^{-7}$  kPa.

- a)  $39,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- b) 0
- c)  $44,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- d)  $-3,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- e)  $-7,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Burgos 1998)

La expresión que permite calcular  $\Delta G^\circ$  es:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

Al tratarse de un equilibrio heterogéneo la expresión de  $K_p$  es:

$$K_p = p_{\text{Br}_2}$$

Teniendo en cuenta que para calcular la constante de equilibrio la presión de referencia es 1 atm (101,3 kPa), el valor de  $K_p$  es:

$$K_p = \frac{1,90 \cdot 10^{-6}}{101,3} = 1,88 \cdot 10^{-8}$$

Sustituyendo:

$$\Delta G^\circ = (-8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) 298 \text{ K} \cdot \ln (1,88 \cdot 10^{-8}) = 44,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La expresión que permite calcular  $\Delta G$  es:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_p$$

El valor de  $Q_p$  es:

$$Q_p = \frac{1,00 \cdot 10^{-7}}{101,3} = 9,87 \cdot 10^{-10}$$

Sustituyendo, el valor de  $\Delta G$  es:

$$\Delta G = 44,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + [(-8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) 298 \text{ K} \cdot \ln (9,87 \cdot 10^{-10})] = -7,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la e.

7.24. Para la reacción:



Si inicialmente  $[\text{N}_2\text{O}_4] = [\text{H}_2\text{O}] = 3,60 \text{ mol/L}$ , y en el equilibrio  $[\text{H}_2\text{O}] = 0,60 \text{ mol/L}$ , calcule la concentración de equilibrio del  $\text{O}_2 (\text{g})$  en mol/L.

a) 2,40

b) 0,70

c) 3,50

d) 3,00

e) Se necesita la constante de equilibrio para el cálculo.

(O.Q.N. Burgos 1998) (O.Q.N. Almería 1999) (O.Q.L. Asturias 2002) (O.Q.L. Asturias 2008)  
(O.Q.L. Asturias 2009)

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	$\text{NH}_3$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{O}$
Cinicial	—	—	3,60	3,60
Ctransformado	—	—	2x	6x
Cformado	4x	7x	—	—
Cequilibrio	4x	7x	3,60 - 2x	3,60 - 6x

La concentración de  $\text{H}_2\text{O}$  en el equilibrio permite obtener el valor de x:

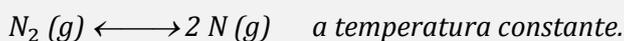
$$[\text{H}_2\text{O}] = 3,60 - 6x = 0,60 \quad \longrightarrow \quad x = 0,50 \text{ M}$$

La concentración de  $\text{O}_2$  en el equilibrio es:

$$[\text{O}_2] = 7 (0,5 \text{ M}) = \mathbf{3,50 \text{ M}}$$

La respuesta correcta es la **c**.

7.25. El equilibrio:



- a) No varía si se añade Ar a presión constante.
- b) No varía si se introduce Ar a volumen constante.
- c) No varía si se reduce el volumen del recipiente.
- d) Solo cambia si se modifica la presión.
- e) Al aumentar el volumen del recipiente al doble, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

(O.Q.N. Burgos 1998) (O.Q.L. Extremadura 2005)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

a) Falso. Si se añade Ar (un inerte) al equilibrio a presión constante, de acuerdo con la ley de *Boyle* aumenta el volumen del recipiente.

La expresión de la constante  $K_c$  es:

$$K_c = \frac{[\text{N}]^2}{[\text{N}_2]} = \frac{\frac{(n_{\text{N}})^2}{V^2}}{\frac{(n_{\text{N}_2})}{V}} = \frac{(n_{\text{N}})^2}{(n_{\text{N}_2})} \frac{1}{V}$$

Como se observa, la constante  $K_c$  depende del valor de  $V$ , si este cambia también lo hace el valor de  $K_c$  por lo que el equilibrio se altera.

b) **Verdadero**. Si se añade Ar (un inerte) al equilibrio a volumen constante, aumenta la presión total del sistema por la adición del nuevo componente, pero manteniéndose constantes las presiones parciales de las sustancias implicadas en el equilibrio por lo que el valor de la constante  $K_p$  no se altera y el equilibrio no cambia.

c) Falso. Si se reduce el volumen del recipiente a temperatura constante, de acuerdo con la ley de *Boyle* aumenta la presión en el interior del recipiente. De acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el equilibrio se desplaza en el sentido en el disminuya la presión, es decir, hacia donde haya menos moles de gas, en este caso hacia la formación de  $\text{N}_2$ . El equilibrio se altera.

d) Falso. Ya que el equilibrio se altera también si cambia el número de moles de cualquiera de las especies implicadas en el equilibrio.

También se altera si se modifica la temperatura ya que se trata de un proceso endotérmico que se ve favorecido por temperaturas altas.

e) Falso. Es la propuesta contraria al apartado c), si se duplica el volumen del recipiente a temperatura constante, de acuerdo con la ley de *Boyle* la presión en el interior del recipiente se reduce a la mitad. De acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el equilibrio se desplaza en el sentido en el aumente la presión, es decir, hacia donde haya más moles de gas, en este caso hacia la formación de N. El equilibrio se altera.

La respuesta correcta es la **b**.

7.26. Para la reacción química:



la relación entre las constantes de equilibrio  $K_p$  y  $K_c$  es:

a)  $K_p = (K_c)^{-2}$

b)  $K_p = K_c/RT$

c)  $K_p = K_c/(RT)^2$

d)  $K_p = K_c$

e)  $K_p = K_c(RT)^2$

(O.Q.N. Burgos 1998) (O.Q.L. Murcia 2007) (O.Q.L. Murcia 2008)

La relación entre las constantes  $K_c$  y  $K_p$  viene dada por la expresión:

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

siendo

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gas} = 4 - 4 = 0$$

Se obtiene,  $K_p = K_c$ .

Se trata de un equilibrio en el que existe el mismo número de moles de gas en productos que en reactivos. Este tipo de equilibrios no está afectado ni por variaciones de presión ni de volumen.

La respuesta correcta es la **d**.

7.27. Una vez alcanzado el equilibrio químico a una determinada temperatura, es incorrecto afirmar que:

a) Las concentraciones de cada uno de los reactivos y productos permanecen constantes.

b) Los reactivos dejan de transformarse en productos.

c) Las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales.

d) La variación de energía libre del sistema ( $\Delta G_{\text{sistema}}$ ) es igual a 0.

(O.Q.L. Murcia 1998)

Sea, por ejemplo, el equilibrio  $\text{A (g)} \rightleftharpoons \text{B (g)} + \text{C (g)}$ .

a) Verdadero. La expresión de su constante de equilibrio es:

$$K_c = \frac{[\text{B}][\text{C}]}{[\text{A}]}$$

En el instante en el que se alcanza el equilibrio los valores  $[\text{A}]$ ,  $[\text{B}]$  y  $[\text{C}]$  se mantienen constantes.

b) **Falso**. Una vez alcanzado el equilibrio químico, los reactivos siguen transformándose en productos a la misma velocidad que los productos se transforman en reactivos con.

c) Verdadero. Las velocidades de las reacciones directa e inversa correspondientes al equilibrio propuesto se definen, respectivamente, como:

Las velocidades de las reacciones directa e inversa correspondientes al equilibrio propuesto se definen, respectivamente, como:

$$\left. \begin{array}{l} r_1 = k_1[\text{A}]^a \\ r_2 = k_2[\text{B}]^b[\text{C}]^c \end{array} \right\} \text{ en el equilibrio} \longrightarrow r_1 = r_2$$

donde  $k_1$  y  $k_2$  son las respectivas constantes de velocidad,  $[A]$ ,  $[B]$  y  $[C]$  son las concentraciones en el equilibrio y  $a$ ,  $b$  y  $c$  son los órdenes respectivos a cada una de las especies.

Desde el punto de vista cinético, cuando las velocidades  $r_1$  y  $r_2$  se igualan, el sistema alcanza el equilibrio.

d) Verdadero. Desde el punto de vista termodinámico, cuando un sistema alcanza el equilibrio se cumple que la variación de energía libre de Gibbs de la reacción,  $\Delta G_r = 0$ .

La respuesta correcta es la **b**.

7.28. Para una determinada reacción en equilibrio se sabe que  $K_p$  a 300 K vale 1,0 y que  $K_p$  a 600 K vale 2,0; por tanto, se puede afirmar que:

a)  $K_p$  a 450 K vale 1,5.

b) El aumento de la presión del sistema favorece la formación de productos.

c) La reacción es endotérmica.

d)  $K_p$  aumenta al aumentar la presión.

e) La presión es una variable que no influye sobre la constante de equilibrio del sistema.

(O.Q.L. Murcia 1998) (O.Q.L. Castilla y León 2003)

a) Falso. La ecuación de *van't Hoff* relaciona la dependencia de la constante  $K_p$  con la temperatura:

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Como se observa, la relación entre  $T$  y  $K_p$  no es lineal.

b-d) Falso. No se puede conocer cómo afectan las variaciones de presión al equilibrio sin saber de qué equilibrio se trata, es decir, sin conocer el número de moléculas de gas en reactivos y productos.

c) **Verdadero**. Sustituyendo los datos en la ecuación de *van't Hoff*:

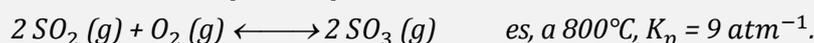
$$\ln \frac{2,0}{1,0} = \frac{\Delta H^\circ}{8,314} \left[ \frac{1}{300} - \frac{1}{600} \right] \quad \longrightarrow \quad \Delta H^\circ = 3458 \text{ J}$$

Como  $\Delta H^\circ > 0$ , se trata de un **proceso endotérmico**.

e) El único tipo de equilibrios que no se ven afectados por las variaciones de presión son aquellos en los que existe el mismo número de moléculas de gas en reactivos y productos.

La respuesta correcta es la **c**.

7.29. Si la constante de equilibrio para la reacción:



El valor de dicha constante a la misma temperatura pero para el equilibrio dado por la ecuación:



a)  $K_p = 9 \text{ atm}^{-1}$

b)  $K_p = 3 \text{ atm}^{-1}$

c)  $K_p = 4,5 \text{ atm}^{-1/2}$

d)  $K_p = 3 \text{ atm}^{-1/2}$

(O.Q.L. Murcia 1998) (O.Q.L. Castilla y León 2003)

La expresión de la constante  $K_p$  para el equilibrio cuya constante es conocida es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{SO}_3})^2}{(p_{\text{SO}_2})^2 (p_{\text{O}_2})} = 9$$

La expresión de la constante  $K_p$  para el equilibrio cuya constante se desea conocer es:

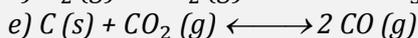
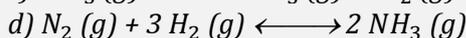
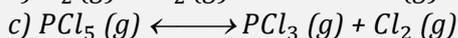
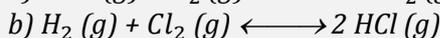
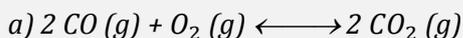
$$K_p' = \frac{(p_{\text{SO}_3})}{(p_{\text{SO}_2}) (p_{\text{O}_2})^{1/2}}$$

La relación entre ambas constantes de equilibrio es:

$$K_p' = (K_p)^{1/2} \longrightarrow K_p' = \sqrt{9} = 3 \text{ atm}^{-1/2}$$

La respuesta correcta es la **d**.

7.30. Algunos estudiantes suelen equivocarse al realizar cálculos con constantes de equilibrio ya que utilizan moles en lugar de moles/L, aunque a veces el resultado numérico sea el mismo. Esta última circunstancia solo se da en una de las reacciones siguientes:



(O.Q.L. Asturias 1998) (O.Q.L. Extremadura 2003)

El error no importa en aquellos equilibrios en los que el valor de la constante  $K_c$  no dependa del volumen.

a) Falso. La expresión de la constante  $K_c$  haciendo aparecer el volumen es:

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2 [\text{O}_2]} = \frac{\frac{(n_{\text{CO}_2})^2}{V^2}}{\frac{(n_{\text{CO}})^2}{V^2} \frac{(n_{\text{O}_2})}{V}} = \frac{(n_{\text{CO}_2})^2}{(n_{\text{CO}})^2 (n_{\text{O}_2})} V \longrightarrow K_c \text{ sí depende de } V$$

b) **Verdadero**. La expresión de la constante  $K_c$  haciendo aparecer el volumen es:

$$K_c = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{H}_2] [\text{Cl}_2]} = \frac{\frac{(n_{\text{HCl}})^2}{V^2}}{\frac{(n_{\text{H}_2})}{V} \frac{(n_{\text{Cl}_2})}{V}} = \frac{(n_{\text{HCl}})^2}{(n_{\text{H}_2}) (n_{\text{Cl}_2})} \longrightarrow K_c \text{ no depende de } V$$

c) Falso. La expresión de la constante  $K_c$  haciendo aparecer el volumen es:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{(n_{\text{PCl}_3})}{V} \frac{(n_{\text{Cl}_2})}{V}}{\frac{(n_{\text{PCl}_5})}{V}} = \frac{(n_{\text{PCl}_3}) (n_{\text{Cl}_2})}{(n_{\text{PCl}_5})} \frac{1}{V} \longrightarrow K_c \text{ sí depende de } V$$

d) Falso. La expresión de la constante  $K_c$  haciendo aparecer el volumen es:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] [\text{H}_2]^3} = \frac{\frac{(n_{\text{NH}_3})^2}{V^2}}{\frac{(n_{\text{N}_2})}{V} \frac{(n_{\text{H}_2})^3}{V^3}} = \frac{(n_{\text{NH}_3})^2}{(n_{\text{N}_2}) (n_{\text{H}_2})^3} V^2 \longrightarrow K_c \text{ sí depende de } V$$

e) Falso. La expresión de la constante  $K_c$  haciendo aparecer el volumen es:

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{\frac{(n_{\text{CO}})^2}{V^2}}{\frac{(n_{\text{CO}_2})}{V}} = \frac{(n_{\text{CO}})^2}{(n_{\text{CO}_2})} \frac{1}{V} \longrightarrow K_c \text{ sí depende de } V$$

La respuesta correcta es la **b**.

(En Asturias 1998 se pregunta en cuál  $K_c = K_p$ ).

7.31. Señale la proposición correcta:

- a) El agua pura hierve a menor temperatura en Madrid que en Almería.
- b) Un sólido sublima cuando la presión del punto triple es inferior a 1 atm.
- c) La presión de vapor de un líquido depende de la cantidad de líquido.
- d) Cualquier gas puede licuarse a temperatura ambiente si se aumenta suficientemente la presión.
- e) La temperatura de fusión de un sólido varía mucho con la presión.

(O.Q.N. Almería 1999)

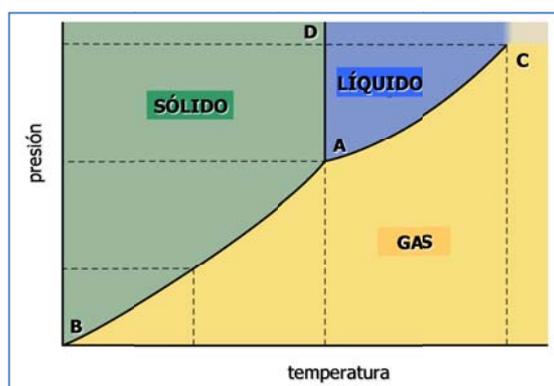
a) **Verdadero**. Un líquido hierve cuando su presión de vapor se iguala a la presión atmosférica. Madrid está a mayor altura que Almería que está a nivel del mar. Por tanto, el valor de la presión atmosférica es menor en Madrid que en Almería y la temperatura de ebullición del agua es menor.

b) Falso. Depende como sea el diagrama de fases de la sustancia.

c) Falso. La presión de vapor de un líquido solo depende de la temperatura.

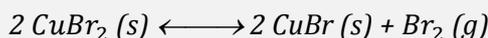
d) Falso. Solo es posible si la temperatura crítica de dicho gas es menor que la temperatura ambiente.

e) Falso. Observando el diagrama de fases de una sustancia se observa que la curva de equilibrio sólido-líquido (AD) es una recta con pendiente infinita, lo cual quiere decir que la temperatura de fusión de un sólido apenas varía con la presión.



La respuesta correcta es la **a**.

7.32. Para la reacción:



la presión del  $\text{Br}_2 (\text{g})$  en el equilibrio es  $1,90 \cdot 10^{-6} \text{ kPa}$  a 298 K. Calcule  $\Delta G$  a 298 K cuando la presión del  $\text{Br}_2 (\text{g})$  producido en la reacción es  $1,90 \cdot 10^{-6} \text{ kPa}$ .

a)  $39,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

b) 0

c)  $44,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

d)  $-3,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

e)  $-7,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Almería 1999)

La expresión que permite calcular  $\Delta G^\circ$  es:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

Al tratarse de un equilibrio heterogéneo la expresión de  $K_p$  es:

$$K_p = p_{\text{Br}_2}$$

Como la presión de trabajo coincide con la presión de equilibrio, el sistema se encuentra en equilibrio. Teniendo en cuenta que para calcular la constante de equilibrio la presión de referencia es 1 atm (101,3 kPa), el valor de  $K_p$  es:

$$K_p = \frac{1,90 \cdot 10^{-6}}{101,3} = 1,88 \cdot 10^{-8}$$

Sustituyendo:

$$\Delta G^\circ = (-8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) 298 \text{ K} \cdot \ln (1,88 \cdot 10^{-8}) = \mathbf{44,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

La respuesta correcta es la c.

7.33. Para la reacción:



Calcule la constante de equilibrio para la reacción:



a) 0,113

b) -8,88

c) 0,336

d) 1,73

e) 5,99

(O.Q.N. Almería 1999) (O.Q.L. Asturias 2002) (O.Q.L. Asturias 2004) (O.Q.L. Asturias 2007)  
(O.Q.L. Madrid 2010)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante  $K_p$  es:

$$K_p = \frac{p_{\text{Cl}_2}}{(p_{\text{O}_2})^{1/2}} = 2,98$$

La expresión de la constante  $K_p$  del equilibrio que se quiere conocer es:

$$K_p' = \frac{p_{\text{O}_2}}{(p_{\text{Cl}_2})^2} = 2,98$$

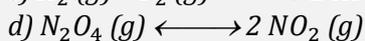
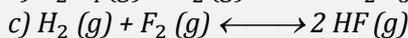
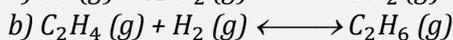
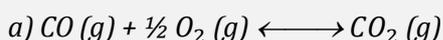
La relación entre ambas constantes es:

$$K_p' = \frac{1}{(K_p)^2} \longrightarrow K_p' = \frac{1}{(2,98)^2} = \mathbf{0,113}$$

La respuesta b) es absurda ya que una constante de equilibrio no puede ser negativa.

La respuesta correcta es la **a**.

7.34. ¿En cuál de las siguientes procesos se cumple que  $K_c = K_p$ , a la misma temperatura?



(O.Q.L. Murcia 1999)

La relación entre las constantes  $K_c$  y  $K_p$  viene dada por la expresión:

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

siendo

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos}$$

Para que se cumpla que  $K_c = K_p$  es preciso que  $\Delta v = 0$ .

a) Falso. Ya que  $\Delta v = 1 - (1 + 0,5) = -0,5$ .

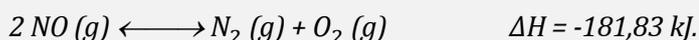
b) Falso. Ya que  $\Delta v = 1 - (1 + 1) = -1$ .

c) **Verdadero**. Ya que  $\Delta v = 2 - (1 + 1) = 0$ .

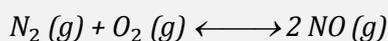
d) Falso. Ya que  $\Delta v = 2 - 1 = 1$ .

La respuesta correcta es la **c**.

7.35. Sabiendo que:



Para el equilibrio:



¿Cuál de las siguientes afirmaciones será correcta?

a)  $K_c$  es independiente de la temperatura.

b)  $K_c$  aumenta conforme aumenta la temperatura.

c)  $K_c$  disminuye cuando la temperatura aumenta.

d)  $K_c$  varía con la adición de  $NO(g)$  al sistema en reacción.

(O.Q.L. Murcia 1999)

Si la reacción de descomposición del NO es exotérmica, la reacción opuesta, de formación del NO, es un proceso endotérmico.

a) Falso. De acuerdo con la ley del equilibrio químico existe un valor de la constante de equilibrio  $K_c$  para cada temperatura.

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

La expresión de la constante de equilibrio de la formación de NO es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]}$$

b) **Verdadero**. Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y así descienda la temperatura. Al tratarse de un proceso endotérmico la reacción se desplaza hacia la formación de NO con lo que la concentración de esta sustancia se hace mayor al alcanzarse el equilibrio.

Si el valor de [NO] aumenta y a su vez [N<sub>2</sub>] y [O<sub>2</sub>] disminuyen, el valor de **K<sub>c</sub> aumenta**.

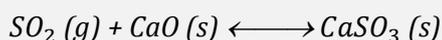
c) Falso. Si disminuye la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se genere el calor eliminado y así suba la temperatura. Al tratarse de un proceso endotérmico la reacción se desplaza hacia la formación de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> con lo que las concentraciones de estas sustancias se hacen mayores al alcanzarse el equilibrio.

Si los valores de [N<sub>2</sub>] y [O<sub>2</sub>] aumentan y a su vez [NO] disminuye, el valor de K<sub>c</sub> disminuye.

d) Falso. Si se añade NO, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que consume esta sustancia, es decir, hacia la formación de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. Los valores de las concentraciones al alcanzarse de nuevo el equilibrio son diferentes respecto de las iniciales, pero el valor de la constante K<sub>c</sub> se mantiene, ya que, solo cambia al variar la temperatura.

La respuesta correcta es la **b**.

7.36. Con el fin de reducir la contaminación atmosférica provocada por el dióxido de azufre, se propone hacer pasar el aire a través de óxido de calcio a alta temperatura para que:



cumpléndose que:

a)  $K_c = [\text{SO}_2]^{-1}$

b)  $K_c = K_p$

c)  $K_c = K_p (RT)^{-1}$

d)  $K_p = p_{\text{SO}_2}$

(O.Q.L. Murcia 1999)

a) **Verdadero**. Se trata de un equilibrio heterogéneo en el que el valor de la constante K<sub>c</sub> es:

$$K_c = \frac{1}{[\text{SO}_2]}$$

b-c) Falso. La relación entre las constantes K<sub>c</sub> y K<sub>p</sub> viene dada por la expresión:

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

siendo

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 0 - 1 = -1$$

Sustituyendo:

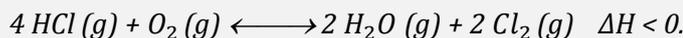
$$K_c = K_p (RT)$$

d) Falso. Se trata de un equilibrio heterogéneo en el que el valor de la constante  $K_p$  es:

$$K_p = \frac{1}{p_{\text{SO}_2}}$$

La respuesta correcta es la **a**.

7.37. El  $\text{Cl}_2$  puede obtenerse por oxidación del cloruro de hidrógeno en estado gaseoso, de acuerdo a la ecuación:



Para aumentar el rendimiento del proceso, interesa:

- a) Aumentar el volumen del recipiente, manteniendo constante la temperatura.
- b) Aumentar la temperatura.
- c) Aumentar la presión, manteniendo constante la temperatura.
- d) Añadir un catalizador.

(O.Q.L. Murcia 1999)

Para aumentar el rendimiento del proceso es preciso que la reacción se desplace hacia la obtención de  $\text{Cl}_2$  (derecha).

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

a) Falso. Al aumentar el volumen a temperatura constante disminuye la presión (ley de Boyle). Al disminuir la presión total del recipiente, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que suba la presión total, es decir, en el sentido el que aumente el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso hacia la formación de  $\text{HCl}$  y  $\text{O}_2$  (reactivos), por lo que disminuye el rendimiento del proceso.

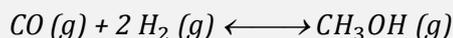
b) Falso. Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el calor aportado y así descienda la temperatura. Al tratarse de un proceso exotérmico la reacción se desplaza hacia la formación de  $\text{HCl}$  y  $\text{O}_2$  (reactivos), por lo que disminuye el rendimiento del proceso.

c) **Verdadero**. Al aumentar la presión total del recipiente, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la presión, es decir, en el sentido el que disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso hacia la formación de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cl}_2$  (productos), por lo que aumenta el rendimiento del proceso.

d) Falso. Un catalizador disminuye la energía de activación tanto de la reacción directa como inversa, por tanto el equilibrio no se modifica.

La respuesta correcta es la **c**.

7.38. La reacción directa del sistema en equilibrio:



es exotérmica. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones respecto a dicho equilibrio es correcta?

- La constante de equilibrio será mayor a 473 K que a 373 K.
- Si aumentamos la presión de la mezcla en equilibrio, a una determinada temperatura, la proporción de  $\text{CH}_3\text{OH (g)}$  en ella aumentará.
- La unidad que debe corresponderle a la constante de equilibrio  $K_c$  es  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .
- La adición de un catalizador adecuado a la mezcla en equilibrio, a una determinada temperatura y presión, hará que se incremente la proporción de  $\text{CH}_3\text{OH (g)}$  en ella.
- Si se reduce la concentración de  $\text{CO (g)}$  y se dejara evolucionar al sistema, en el nuevo equilibrio, aumentaría la proporción de  $\text{CH}_3\text{OH (g)}$  en la mezcla, a una determinada presión y temperatura.

(O.Q.N. Murcia 2000) (O.Q.N. Valencia de D. Juan 2004)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

- Falso. Si se aumenta la temperatura, acuerdo con el principio de *Le Châtelier* el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y así baje la temperatura. Al tratarse de un proceso exotérmico la reacción se desplaza hacia la formación de  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$ .

La expresión de la constante  $K_c$  es:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}] [\text{H}_2]^2}$$

Si las cantidades de  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$  aumentan y la  $\text{CH}_3\text{OH}$  disminuye, el valor de la constante  $K_c$  se hace menor.

- Verdadero.** Si se aumenta la presión, acuerdo con el principio de *Le Châtelier* el sistema se desplaza en el sentido en el que disminuya la presión, es decir en el sentido en el que haya menos moles de gas, en este caso hacia la formación de  $\text{CH}_3\text{OH}$  a costa de  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$ . Por este motivo, **la proporción  $\text{CH}_3\text{OH}$  en la mezcla aumenta.**

- Falso. Las unidades de la constante son:

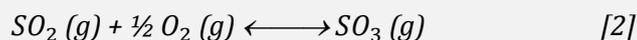
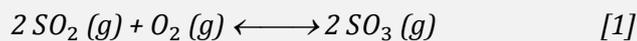
$$K_c = \frac{\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}{(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^3} = \text{mol}^{-2}\cdot\text{dm}^6$$

- Falso. Un catalizador disminuye la energía de activación tanto sobre la reacción directa como inversa, por tanto la cantidad de  $\text{CH}_3\text{OH}$  producida es la misma solo que el tiempo que se tarda es menor.

- Falso. Si se reduce  $[\text{CO}]$ , acuerdo con el principio de *Le Châtelier* el sistema se desplaza en el sentido en el que aumente dicha concentración, es decir hacia la formación de  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$  gastando  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Por este motivo, la proporción  $\text{CH}_3\text{OH}$  en la mezcla disminuye.

La respuesta correcta es la **b**.

7.39. Para las reacciones:



se cumple, a la misma temperatura, que:

a)  $K_{p_1} = K_{p_2}$

b)  $K_{p_1} = (K_{p_2})^2$

c)  $K_{p_1} = 2 K_{p_2}$

d)  $K_{p_1} = (K_{p_2})^{1/2}$

e)  $K_{p_1} = \frac{1}{2} K_{p_2}$

(O.Q.N. Murcia 2000) (O.Q.L. Asturias 2005) (O.Q.L. La Rioja 2007) (O.Q.L. Asturias 2008)  
(O.Q.L. Asturias 2009)

La relación entre las constantes  $K_p$  de ambos equilibrios es:

$$\left. \begin{aligned} K_{p_1} &= \frac{(p_{\text{SO}_3})^2}{(p_{\text{SO}_2})^2 (p_{\text{O}_2})} \\ K_{p_2} &= \frac{(p_{\text{SO}_3})}{(p_{\text{SO}_2}) (p_{\text{O}_2})^{1/2}} \end{aligned} \right\} \longrightarrow \mathbf{K_{p_1} = (K_{p_2})^2}$$

La respuesta correcta es la **b**.

7.40. Para la reacción química 1 se sabe que  $\Delta G^\circ = 0$ ; para la reacción química 2 se sabe que  $\Delta G^\circ < 0$ ; para la reacción química 3 se sabe que  $\Delta G^\circ > 0$ . Llamando  $K_1$ ,  $K_2$  y  $K_3$ , respectivamente, a las correspondientes constantes termodinámicas de equilibrio. ¿Cuál de las siguientes ordenaciones es la correcta?

a)  $K_1 > K_2 > K_3$

b)  $K_2 > K_1 > K_3$

c)  $K_3 > K_2 > K_1$

d)  $K_3 > K_1 > K_2$

e)  $K_1 = K_2 = K_3$

(O.Q.N. Murcia 2000) (O.Q.L. Murcia 2003)

La expresión que relaciona  $K_p$  con  $\Delta G^\circ$  es:

$$K_p = \exp \left[ \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \right]$$

$$\blacksquare \Delta_1 G^\circ = 0 \longrightarrow K_1 = \exp \left( \frac{-\Delta_1 G^\circ}{RT} \right) = 0 \longrightarrow K_1 = 1$$

$$\blacksquare \Delta_2 G^\circ < 0 \longrightarrow K_2 = \exp \left( \frac{-\Delta_2 G^\circ}{RT} \right) > 0 \longrightarrow K_2 > 1$$

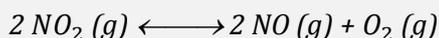
$$\blacksquare \Delta_3 G^\circ > 0 \longrightarrow K_3 = \exp \left( \frac{-\Delta_3 G^\circ}{RT} \right) < 0 \longrightarrow 0 < K_3 < 1$$

Por tanto, el orden correcto de las constantes es:

$$\mathbf{K_2 > K_1 > K_3}$$

La respuesta correcta es la **b**.

7.41. Para la reacción en equilibrio:



la relación entre las constantes de equilibrio  $K_p$  y  $K_c$  debe ser:

a)  $K_p = K_c / (RT)$

b)  $K_p = K_c (RT)^2$

c)  $K_p = K_c (RT)^{2/3}$

d)  $K_p = K_c (RT)$

(O.Q.L. Murcia 2000)

La relación entre las constantes  $K_c$  y  $K_p$  viene dada por la expresión:

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

siendo

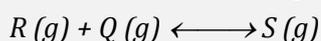
$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 3 - 2 = 1$$

Sustituyendo:

$$K_p = K_c (RT)$$

La respuesta correcta es la **d**.

7.42. Entre las sustancias R, S y Q se establece el siguiente equilibrio químico:



Si se mezclan R y Q en un matraz de 10 L de capacidad y se deja que reaccionen hasta que se alcance el equilibrio, a unas determinadas condiciones, la mezcla gaseosa contiene igual número de moles de R, Q y S. En tales condiciones la constante de equilibrio  $K_c$  es  $4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . ¿Cuántos moles de S se han formado?

a) 0,25

b) 0,40

c) 2,0

d) 2,5

(O.Q.L. Murcia 2000)

La expresión de la constante  $K_c$  es:

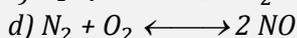
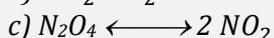
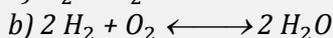
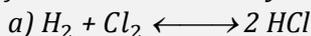
$$K_c = \frac{[S]}{[R][Q]}$$

Llamando x a los moles de R, Q y S en el equilibrio y sustituyendo:

$$4 = \frac{\frac{x}{10}}{\frac{(x)^2}{(10)^2}} \longrightarrow x = 2,5 \text{ mol}$$

La respuesta correcta es la **d**.

7.43. En cuál de los siguientes equilibrios químicos, en los que todas las especies están en estado gaseoso, al duplicar la presión, manteniendo la temperatura constante, se favorece la formación de una mayor cantidad de productos:



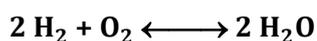
(O.Q.L. Murcia 2000)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

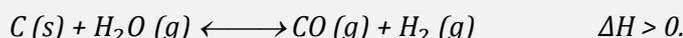
Si se duplica la presión total del recipiente, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la presión, es decir, en el sentido el que disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio.

De los equilibrios propuestos el único que tiene menos moles de gas en productos que en reactivos es:



La respuesta correcta es la **b**.

7.44. Para el equilibrio:



¿Cuál de las siguientes afirmaciones es incorrecta?

a) El aumento de la temperatura provocará el aumento de la concentración de CO y H<sub>2</sub> en el nuevo equilibrio.

b) El aumento de la presión no implicará variación alguna de las concentraciones de reactivos y productos.

c) Una disminución de la presión provocará un aumento de la concentración de CO y H<sub>2</sub>.

d) Si se aumenta la concentración de H<sub>2</sub> se formará más agua.

(O.Q.L. Murcia 2000)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

a) Verdadero. Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y así descienda la temperatura. Al tratarse de un proceso endotérmico la reacción se desplaza hacia la formación de CO y H<sub>2</sub>.

b) **Falso**. Si aumenta la presión total del recipiente, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la presión, es decir, en el sentido el que disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso hacia la formación de C y H<sub>2</sub>O, por lo que **si varían las concentraciones** de todas las especies implicadas en el equilibrio, H<sub>2</sub>O, CO y H<sub>2</sub>.

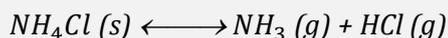
c) Verdadero. Si disminuye la presión total del recipiente, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que suba la presión, es decir, en el

sentido el que aumente el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso hacia la formación de CO y H<sub>2</sub>.

d) Verdadero. Si se aumenta la concentración de H<sub>2</sub>, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume esta sustancia, es decir, hacia la formación de C y H<sub>2</sub>O.

La respuesta correcta es la **b**.

7.45. En un recipiente se introduce una cierta cantidad de cloruro de amonio. Una vez cerrado herméticamente se calienta hasta 400 K para que se produzca la reacción de descomposición:



y alcance el equilibrio. Si la constante  $K_p$  para esta reacción y a dicha temperatura es  $6 \cdot 10^{-19} \text{ atm}^2$ , la presión a la que se encontrará la mezcla en el recipiente será de:

a)  $1,55 \cdot 10^{-9} \text{ atm}$

b)  $7,75 \cdot 10^{-10} \text{ atm}$

c)  $6,00 \cdot 10^{-19} \text{ atm}$

d) No se puede calcular por falta de datos.

(O.Q.L. Murcia 2000)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante  $K_p$  es:

$$K_p = p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HCl}}$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción:

$$p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HCl}} = p$$

Sustituyendo en la expresión de  $K_p$ :

$$K_p = p^2$$

$$p = \sqrt{K_p} = \sqrt{6 \cdot 10^{-19}} = 7,75 \cdot 10^{-10} \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de *Dalton* de las presiones parciales, la presión total es:

$$p_t = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{HCl}} = 2p \longrightarrow p_t = 2 (7,75 \cdot 10^{-10} \text{ atm}) = 1,55 \cdot 10^{-9} \text{ atm}$$

La respuesta correcta es la **a**.

7.46. Se hacen reaccionar yodo e hidrógeno para obtener, en equilibrio con los anteriores elementos, yoduro de hidrógeno. ¿De cuál de las siguientes magnitudes dependerá el valor de la constante  $K_p$ ?

a) De la concentración inicial de hidrógeno.

b) De la temperatura.

c) De la presión a la que se encuentre el sistema.

d) De la cantidad de HI obtenido.

(O.Q.L. Murcia 2000)

De acuerdo con la ley del equilibrio químico, el valor de la constante de equilibrio solo depende de la temperatura.

La respuesta correcta es la **b**.

7.47. El valor de  $K_p$  para el equilibrio:



a 25°C, sabiendo  $K_c = 0,040$  a esa temperatura es:

- a) 2,0
- b) 1,0
- c) 0,5
- d) 0,98

(Dato.  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

(O.Q.L. Castilla y León 2000)

La relación entre las constantes  $K_c$  y  $K_p$  viene dada por la expresión:

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

siendo

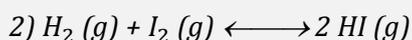
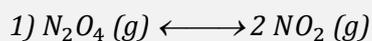
$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gas} = 2 - 1 = 1$$

Sustituyendo:

$$K_p = 0,040 [0,082 (25+273)] = \mathbf{0,98}$$

La respuesta correcta es la **d**.

7.48. Predecir el efecto de un incremento de la presión sobre los equilibrios:



- a) En la 1 hacia la izquierda, en la 2 hacia la derecha.
- b) En la 1 hacia la derecha, en la 2 hacia la derecha.
- c) En la 1 hacia la izquierda, en la 2 no influye.
- d) En la 1 hacia la derecha, en la 2 no influye.

(O.Q.L. Castilla y León 2000)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

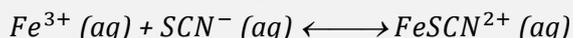
Si se aumenta la presión total del recipiente, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la presión, es decir, en el sentido el que descienda el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio.

En el **equilibrio 1**, el sistema se desplaza hacia los reactivos (**izquierda**).

En el **equilibrio 2**, el incremento de presión **no influye** al existir el mismo número de moléculas gaseosas en ambos lados de la reacción.

La respuesta correcta es la **c**.

7.49. Cuando se enfría el equilibrio:



la intensidad del color rojo-pardo del compuesto  $\text{FeSCN}^{2+} (\text{aq})$  aumenta. Esto indica que:

- La reacción es endotérmica.
- La reacción es exotérmica.
- La temperatura actúa como catalizador.
- La información es insuficiente para decidir.

(O.Q.L. Castilla y León 2000)

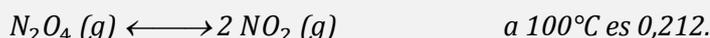
De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si se baja la temperatura (se enfría), de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se genere el calor perdido y así suba la temperatura. Como el equilibrio se desplaza en el sentido en el que forma  $\text{FeSCN}^{2+}$  (color pardo-rojizo) quiere decir que se trata de una **reacción exotérmica**.

La respuesta correcta es la **b**.

7.50. La constante de equilibrio de la reacción:



Calcula cuál es el valor de la constante de equilibrio de la reacción escrita como sigue:



- $K_1 = 9,44$  y  $K_2 = 4,34$
- $K_1 = 4,72$  y  $K_2 = 4,34$
- $K_1 = 4,72$  y  $K_2 = 2,17$
- $K_1 = 14,16$  y  $K_2 = 6,48$

(O.Q.L. Castilla y León 2000)

La expresión de la constante  $K_p$  es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = 0,212$$

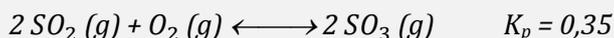
Las expresiones de las constantes  $K_1$  y  $K_2$  son, respectivamente:

$$K_1 = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(p_{\text{NO}_2})^2} \longrightarrow K_1 = \frac{1}{K_p} \longrightarrow K_1 = \frac{1}{0,212} = 4,72$$

$$K_2 = \frac{(p_{\text{N}_2\text{O}_4})^{1/2}}{p_{\text{NO}_2}} \longrightarrow K_2 = \frac{1}{\sqrt{K_p}} \longrightarrow K_2 = \frac{1}{\sqrt{0,212}} = 2,17$$

La respuesta correcta es la **c**.

7.51. La constante de equilibrio de la reacción:



Si se llena un recipiente con  $\text{SO}_3$  con una presión parcial de 0,10 atm y con  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$  con una presión parcial cada uno de 0,20 atm, ¿la reacción está en equilibrio?

- a) No  
 b) La información es insuficiente para decidir.  
 c) Dependerá de la presión total.  
 d) Sí

(O.Q.L. Castilla y León 2000)

La expresión de la constante  $K_p$  es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{SO}_3})^2}{(p_{\text{SO}_2})^2 (p_{\text{O}_2})} = 0,35$$

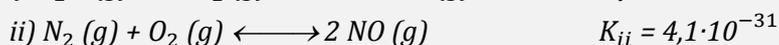
Sustituyendo los valores de la presión dados en la expresión anterior se obtiene el cociente de reacción,  $Q_p$ :

$$Q_p = \frac{(0,1)^2}{(0,2)^2 (0,2)} = 1,25$$

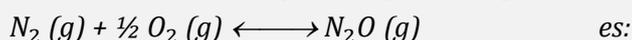
Como  $Q_p > K_p$  quiere decir que el sistema no se encuentra en equilibrio. Para que se alcance éste es preciso que  $Q_p$  se haga menor hasta que se iguale a  $K_p$ . El sistema debe desplazarse hacia la formación de  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$ .

La respuesta correcta es la a.

7.52. A partir de las constantes de equilibrio de las siguientes reacciones:



El valor de la constante de equilibrio para la siguiente reacción:



- a)  $7,0 \cdot 10^{-44}$   
 b)  $4,2 \cdot 10^{17}$   
 c)  $2,4 \cdot 10^{-18}$   
 d)  $1,6 \cdot 10^{-9}$   
 e)  $2,6 \cdot 10^{-22}$

(O.Q.N. Barcelona 2001) (O.Q.L. Extremadura 2003) (O.Q.L. Extremadura 2005) (O.Q.N. Sevilla 2010)

La expresión de la constante  $K_p$  de la reacción problema es:

$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}}}{(p_{\text{N}_2})(p_{\text{O}_2})^{1/2}}$$

La expresión de la constante  $K_p$  de las reacciones dadas es:

$$K_i = \frac{(p_{\text{NO}})^2}{(p_{\text{N}_2\text{O}})(p_{\text{O}_2})^{1/2}} = 1,7 \cdot 10^{-13} \quad K_{ii} = \frac{(p_{\text{NO}})^2}{(p_{\text{N}_2})(p_{\text{O}_2})} = 4,1 \cdot 10^{-31}$$

Como se observa, el valor de  $p_{\text{NO}}$  no aparece en la expresión de la constante  $K_p$  a calcular, por tanto despejando dicho valor en  $K_i$  y  $K_{ii}$  e igualando se obtiene:

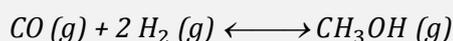
$$\left. \begin{aligned} (p_{\text{NO}})^2 &= K_i (p_{\text{N}_2\text{O}}) (p_{\text{O}_2})^{1/2} \\ (p_{\text{NO}})^2 &= K_{ii} (p_{\text{N}_2}) (p_{\text{O}_2}) \end{aligned} \right\} \longrightarrow K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}}}{(p_{\text{N}_2})(p_{\text{O}_2})^{1/2}} = \frac{K_{ii}}{K_i}$$

Sustituyendo los valores de las constantes  $K_{ii}$  y  $K_i$  se obtiene el valor de la constante  $K_p$ :

$$K_p = \frac{4,1 \cdot 10^{-31}}{1,7 \cdot 10^{-13}} = \mathbf{2,4 \cdot 10^{-18}}$$

La respuesta correcta es la **c**.

7.53. Para la reacción:



$K_p = 91,4$  a 350 K y  $K_p = 2,05 \cdot 10^{-4}$  a 298 K. ¿Cuál es el valor de  $\Delta H^\circ$ ?

- a) 49,9 kJ
- b)  $2,08 \cdot 10^3$  kJ
- c)  $3,74 \cdot 10^{-2}$  kJ
- d) 217 kJ
- e) 446 kJ

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

(O.Q.N. Barcelona 2001) (O.Q.N. Sevilla 2010)

La ecuación de *van't Hoff* relaciona la dependencia de la constante  $K_p$  con la temperatura:

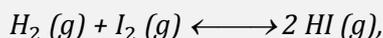
$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Sustituyendo:

$$\ln \frac{91,4}{2,05 \cdot 10^{-4}} = \frac{\Delta H^\circ}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left[ \frac{1}{298} - \frac{1}{350} \right] \longrightarrow \Delta H^\circ = \mathbf{217 \text{ kJ}}$$

La respuesta correcta es la **d**.

7.54. Para la reacción:



el valor de  $K_c$  a 1100 K es 25. Si inicialmente solo existe HI (g) con concentración de  $4,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , ¿cuál será la concentración de  $\text{I}_2 \text{(g)}$  en el equilibrio, expresada en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ?

- a) 0,363
- b) 2,00
- c) 0,667
- d) 0,571
- e) 0,148

(O.Q.N. Barcelona 2001) (O.Q.L. Asturias 2004) (O.Q.L. Asturias 2009)

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	$\text{H}_2$	$\text{I}_2$	HI
Cinicial	—	—	4,00
Ctransformado	—	—	2x
Cformado	x	x	—
Cequilibrio	x	x	4,00 - 2x

La expresión de la constante  $K_c$  es:

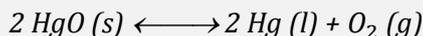
$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

Sustituyendo:

$$25 = \frac{(4,00-2x)^2}{x^2} \quad \longrightarrow \quad x = [\text{I}_2] = \mathbf{0,571 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

La respuesta correcta es la **d**.

7.55. Para la reacción:



la expresión de la constante de equilibrio es:

- a)  $K_c = [\text{O}_2][\text{Hg}]^2/[\text{HgO}]^2$
- b)  $K_c = [\text{O}_2]$
- c)  $K_c = [\text{Hg}]^2/[\text{HgO}]^2$
- d)  $K_c = 1/[\text{O}_2]$
- e)  $K_c = [\text{H}_2]/[\text{HCl}]^2$

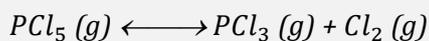
(O.Q.N. Barcelona 2001) (O.Q.L. Asturias 2004)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante  $K_c$  es:

$$\mathbf{K_c = [O_2]}$$

La respuesta correcta es la **b**.

7.56. Considerando el equilibrio dado por la ecuación:



al disminuir la cantidad de cloro en la mezcla en equilibrio:

- a) Aumenta la cantidad de  $\text{PCl}_3 (g)$  y disminuye la de  $\text{PCl}_5 (g)$ .
- b) Aumenta la cantidad de  $\text{PCl}_3 (g)$  y la de  $\text{PCl}_5 (g)$ .
- c) Aumenta la cantidad de  $\text{PCl}_5 (g)$  y disminuye la de  $\text{PCl}_3 (g)$ .
- d) Disminuye la cantidad de  $\text{PCl}_5 (g)$  y la de  $\text{PCl}_3 (g)$ .

(O.Q.L. Murcia 2001)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

Si se disminuye la cantidad de  $\text{Cl}_2$  de la mezcla en equilibrio, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se reponga el  $\text{Cl}_2$  eliminado, es decir, hacia formación de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{PCl}_3$ .

Al alcanzarse de nuevo el equilibrio, **umentan** las cantidades de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{PCl}_3$  y **disminuye** la cantidad de  $\text{PCl}_5$ .

La respuesta correcta es la **a**.

7.57. Para el equilibrio imaginario indicado por la ecuación química:



se debe cumplir que:

- La velocidad de la reacción directa es igual a la velocidad de la reacción inversa.
- Las concentraciones de A y B pueden variar pero el producto de ambas,  $[A][B]$ , debe permanecer constante.
- No ocurre ningún tipo de reacción porque ya se ha alcanzado el equilibrio.
- Los coeficientes estequiométricos de cada especie deben ser idénticos.

(O.Q.L. Murcia 2001)

a) **Verdadero.** Las velocidades de las reacciones directa e inversa correspondientes al equilibrio propuesto se definen, respectivamente, como:

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= k_1 [A]^a [B]^b \\ r_2 &= k_2 [C]^c [D]^d \end{aligned} \right\} \text{equilibrio} \rightarrow r_1 = r_2$$

donde  $k_1$  y  $k_2$  son las respectivas constantes de velocidad,  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$  y  $[D]$  son las concentraciones en el equilibrio y a, b, c y d son los órdenes respectivos a cada una de las especies.

b) Falso. La expresión de la constante de equilibrio  $K_c$  es:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

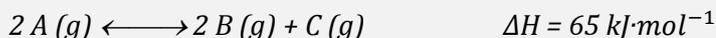
Cuando se alcanza el equilibrio los valores de  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$  y  $[D]$  se mantienen constantes y guardan la relación propuesta en la constante  $K_c$ .

c) Falso. Cuando se alcanza el equilibrio las especies A y B siguen transformándose en C y D, y la vez, C y D también se transforman en A y B. La peculiaridad del equilibrio es que las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales.

d) Falso. Los coeficientes estequiométricos de la reacción son los necesarios para que se cumpla la ley de conservación de la masa.

La respuesta correcta es la **a**.

7.58. Un recipiente cerrado, de volumen  $V \text{ cm}^3$ , contiene 2 moles de un gas A. Cuando la temperatura es de  $25^\circ\text{C}$ , el gas se descompone de acuerdo con la ecuación química:



alcanzándose el equilibrio cuando en el recipiente están presentes  $x$  moles de C y la presión reinante es de  $P \text{ atm}$ . ¿Cuántos moles forman la mezcla gaseosa en equilibrio?

- $2-x$
- $2-2x$
- $2x$
- $2+x$

(O.Q.L. Murcia 2001)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

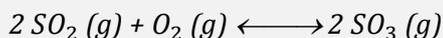
	A	B	C
$n_{\text{inicial}}$	2	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$2x$	—	—
$n_{\text{formado}}$	—	$2x$	$x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$2 - 2x$	$2x$	$x$

El número total de moles en el equilibrio es:

$$n_t = (2 - 2x) + 2x + x = 2 + x$$

La respuesta correcta es la **d**.

7.59. El dióxido de azufre reacciona con el oxígeno, en un recipiente cerrado, para formar trióxido de azufre, según la ecuación química:



Una vez alcanzado el equilibrio en el recipiente de volumen fijo, se puede decir que:

- a) Se ha gastado todo el  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$  iniciales.
- b) El  $\text{SO}_2$  y el  $\text{O}_2$  ya no reaccionan para formar  $\text{SO}_3$ .
- c) El  $\text{SO}_3$  no se descompone para dar  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$ .
- d) La cantidad de  $\text{SO}_3$  permanece invariable.

(O.Q.L. Murcia 2001)

a) Falso. Cuando se alcanza el equilibrio deben estar presentes todas las especies implicadas en dicho equilibrio.

b-c) Falso. Cuando se alcanza el equilibrio  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$  siguen reaccionando para formar  $\text{SO}_3$ , a la vez que el  $\text{SO}_3$  se descompone en  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$ .

d) **Verdadero**. Cuando se alcanza el equilibrio las cantidades de las especies implicadas en dicho equilibrio permanecen **invariables**.

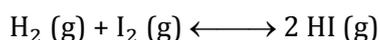
La respuesta correcta es la **d**.

7.60. Se hacen reaccionar  $\text{H}_2$  e  $\text{I}_2$  para dar  $\text{HI}$  gas. Indique de cuál de las siguientes magnitudes dependerá el valor de la constante  $K_p$  cuando se haya alcanzado el equilibrio:

- a) La concentración inicial de  $\text{H}_2$ .
- b) La temperatura.
- c) La presión total del sistema.
- d) El volumen de la vasija de reacción.

(O.Q.L. Castilla y León 2001)

Para el equilibrio:



La expresión de la constante  $K_p$  es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{HI}})^2}{(p_{\text{H}_2}) (p_{\text{I}_2})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales:

$$p = p \cdot y_i$$

Sustituyendo en la expresión de  $K_p$ :

$$K_p = \frac{(p \cdot y_{\text{HI}})^2}{(p \cdot y_{\text{H}_2}) (p \cdot y_{\text{I}_2})} = \frac{(y_{\text{HI}})^2}{(y_{\text{H}_2}) (y_{\text{I}_2})}$$

Como se observa, la constante  $K_p$  no depende de la presión. Teniendo en cuenta que para un gas a temperatura constante, presión y volumen son magnitudes inversamente proporcionales (ley de Boyle), la constante  $K_p$  tampoco depende del volumen de la vasija de reacción.

La expresión de  $K_p$  se puede simplificar aún más:

$$K_p = \frac{\frac{(n_{HI})^2}{n^2}}{\frac{n_{H_2}}{n^2} \frac{n_{I_2}}{n^2}} = \frac{(n_{HI})^2}{(n_{H_2}) (n_{I_2})}$$

donde  $n$  son los moles totales.

Por tanto,  $K_p$  no depende de  $[H_2]$  inicial y de acuerdo con la ley del equilibrio químico, la constante  $K_p$  **solo depende de la temperatura**.

La respuesta correcta es la **b**.

7.61. El equilibrio dinámico implica:

- Una tendencia solo hacia la entalpía mínima.
- Una tendencia solo hacia el desorden molecular o entropía máxima.
- Un reajuste entre las tendencias hacia la entalpía mínima y la entropía máxima.
- Un reajuste entre las tendencias hacia un máximo de calor y mínimo trabajo.

(O.Q.L. Castilla y León 2001)

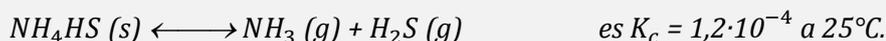
Un sistema alcanza el equilibrio cuando  $\Delta G = 0$ . Si se tiene en cuenta que:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

El equilibrio dinámico implica que las especies del equilibrio no tengan tendencia a convertirse unas en otras. Para ello se necesita un reajuste en el sistema que haga que  $\Delta H$  tienda al mínimo, mientras que  $\Delta S$  tienda al máximo y así perder capacidad de desordenarse.

La respuesta correcta es la **c**.

7.62. La constante de equilibrio para la reacción:



Cuando una muestra de  $NH_4HS (s)$  se encierra en un recipiente a  $25^\circ C$ , la presión parcial de  $NH_3$  en el equilibrio con el sólido es:

- $7,2 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$
- $0,27 \text{ atm}$
- $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$
- $0,8 \text{ atm}$
- $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$

(Dato.  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$ )

(O.Q.N. Oviedo 2002)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante  $K_p$  es:

$$K_p = p_{NH_3} \cdot p_{H_2S}$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción:

$$p_{NH_3} = p_{H_2S} = p$$

Considerando que los gases se comportan de forma ideal:

$$[NH_3] = [H_2S] = \frac{p}{RT}$$

Sustituyendo en la expresión de  $K_c$ :

$$K_c = [\text{NH}_3][\text{H}_2\text{S}] \longrightarrow K_c = \frac{p^2}{(\text{RT})^2}$$

$$1,2 \cdot 10^{-4} = \frac{p^2}{(0,082 \cdot 298)^2} \longrightarrow p = \mathbf{0,268 \text{ atm}}$$

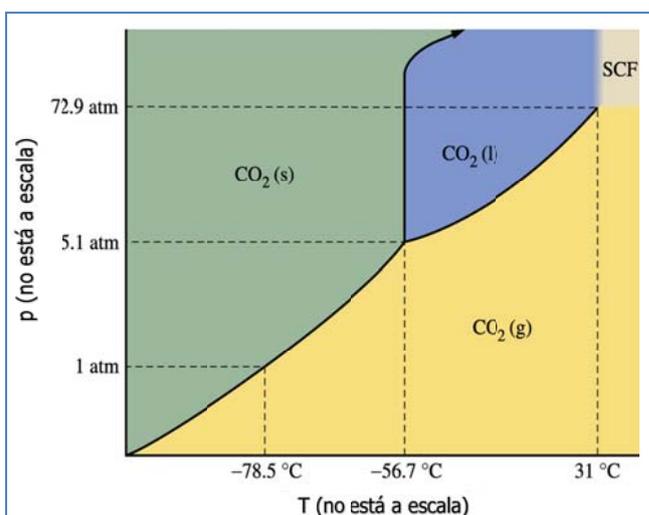
La respuesta correcta es la **b**.

7.63. La presión y la temperatura del punto triple del  $\text{CO}_2$  son 5,1 atm y  $-56,7^\circ\text{C}$ . Su temperatura crítica es  $31^\circ\text{C}$ . El  $\text{CO}_2$  sólido es más denso que el  $\text{CO}_2$  líquido. ¿Bajo qué condiciones de presión y temperatura el  $\text{CO}_2$  es un líquido estable en equilibrio?

- 10 atm y  $-25^\circ\text{C}$
- 5,1 atm y  $-25^\circ\text{C}$
- 10 atm y  $33^\circ\text{C}$
- 5,1 atm y  $-100^\circ\text{C}$
- 1 atm y  $-56,7^\circ\text{C}$

(O.Q.N. Oviedo 2002)

Tal como se observa en el diagrama de fases del  $\text{CO}_2$ :



a) **Verdadero**. A 10 atm y  $-25^\circ\text{C}$  el  $\text{CO}_2$  es líquido.

b) Falso. A 5,1 atm y  $-25^\circ\text{C}$  el  $\text{CO}_2$  es gas.

c) Falso. A 10 atm y  $33^\circ\text{C}$  el  $\text{CO}_2$  es fluido supercrítico (SCF), está por encima de la  $T_{\text{crítica}}$  y no se puede licuar.

d) Falso. A 5,1 atm y  $-100^\circ\text{C}$  el  $\text{CO}_2$  es sólido.

e) Falso. A 1 atm y  $-56,7^\circ\text{C}$  el  $\text{CO}_2$  es gas.

La respuesta correcta es la **a**.

7.64. Una reacción tiene una constante de velocidad de la reacción directa igual a  $2,3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  y la constante de equilibrio es  $4,0 \cdot 10^8$ . ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad de la reacción inversa?

- $1,1 \cdot 10^{-15} \text{ s}^{-1}$
- $5,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
- $1,7 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$
- $9,2 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$
- $9,2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$

(O.Q.N. Oviedo 2002)

Sea, por ejemplo, la reacción que se verifica en única etapa:



las ecuaciones de velocidad de las reacciones directa e inversa son, respectivamente:

$$r_{\text{directa}} = k_{\text{directa}} [A] \quad r_{\text{inversa}} = k_{\text{inversa}} [P]$$

Cuando se alcanza el equilibrio se cumple que:

$$r_{\text{directa}} = r_{\text{inversa}}$$

Igualando los segundos miembros de las ecuaciones:

$$k_{\text{directa}} [A] = k_{\text{inversa}} [P]$$

Se define la constante de equilibrio, K, como:

$$K = \frac{k_{\text{directa}}}{k_{\text{inversa}}} = \frac{[P]}{[A]}$$

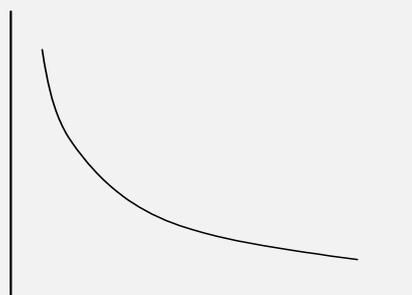
Sustituyendo:

$$4,0 \cdot 10^8 = \frac{2,3 \cdot 10^6}{k_{\text{inversa}}} \quad \longrightarrow \quad k_{\text{inversa}} = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **b**.

7.65. Al representar el % de producto presente en una mezcla en reacción (eje Y) frente a la presión una vez alcanzado el equilibrio (eje X), se obtiene la gráfica de la figura. ¿A qué sistema en equilibrio debe corresponderle esta gráfica?

- a)  $N_2 (g) + O_2 (g) \longleftrightarrow 2 NO (g)$
- b)  $N_2O_4 (g) \longleftrightarrow 2 NO_2 (g)$
- c)  $3 H_2 (g) + N_2 (g) \longleftrightarrow 2 NH_3 (g)$
- d)  $H_2 (g) + I_2 (g) \longleftrightarrow 2 HI (g)$



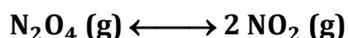
(O.Q.L. Murcia 2002) (O.Q.L. Asturias 2011)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

Como se observa en la gráfica propuesta, se trata de un equilibrio en el que existe menor concentración de producto conforme aumenta la presión total en el sistema. Si se aumenta la presión total del recipiente, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la presión, es decir, en el sentido en el que disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en los reactivos.

De los equilibrios propuestos el único que tiene menos moles de gas en reactivos que en productos es:



La respuesta correcta es la **b**.

7.66. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones, referidas al equilibrio químico, es correcta?

- a) El valor de las constantes  $K_c$  y  $K_p$  solo depende de la temperatura a la que se alcance el equilibrio.  
 b) Para los equilibrios químicos en fase gaseosa  $K_c$  y  $K_p$  son iguales.  
 c) El grado de disociación indica la cantidad de moles de sustancia que se han disociado una vez alcanzado el equilibrio.  
 d) La presión siempre influye sobre un equilibrio químico.

(O.Q.L. Murcia 2002)

a) **Verdadero.** De acuerdo con la ley del equilibrio, el valor de la constante de equilibrio solo depende de la temperatura.

b) Falso. La relación entre las constantes  $K_c$  y  $K_p$  viene dada por la expresión:

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

siendo

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos}$$

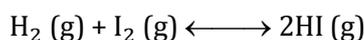
Para que  $K_c = K_p$  es preciso que  $\Delta v = 0$ .

c) Falso. No basta con conocer los moles disociados, ya que el grado de disociación se define como:

$$\alpha = \frac{\text{moles disociados}}{\text{moles iniciales}}$$

d) Falso. La presión no influye en los equilibrios en los que existe igual número de moles de gas en reactivos y productos.

Por ejemplo, para el equilibrio:



La expresión de la constante  $K_p$  es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{HI}})^2}{(p_{\text{H}_2}) (p_{\text{I}_2})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales:

$$p = p \cdot y_i$$

Sustituyendo en la expresión de  $K_p$ :

$$K_p = \frac{(p \cdot y_{\text{HI}})^2}{(p \cdot y_{\text{H}_2}) (p \cdot y_{\text{I}_2})} = \frac{(y_{\text{HI}})^2}{(y_{\text{H}_2}) (y_{\text{I}_2})}$$

como se observa, la constante  $K_p$  no depende de la presión.

La respuesta correcta es la **a**.

7.67. En cuál de las siguientes reacciones en equilibrio se cumple que  $K_c$  y  $K_p$  tienen distinto valor a una temperatura dada:

- a)  $H_2O(g) + CO(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO_2(g)$   
 b)  $I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$   
 c)  $SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) + NO(g)$   
 d)  $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2 CO(g)$

(O.Q.L. Murcia 2002)

La relación entre las constantes  $K_c$  y  $K_p$  viene dada por la expresión:

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

siendo

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos}$$

Para que  $K_c \neq K_p$  es preciso que  $\Delta v \neq 0$ .

De los equilibrios propuestos, el único en el que se cumple que  $\Delta v \neq 0$  es:



La respuesta correcta es la **d**.

7.68. En el equilibrio:



donde Hb indica hemoglobina, ¿cómo deberíamos actuar en los casos de envenenamiento por monóxido de carbono?

- a) Disminuyendo la presión de oxígeno.  
 b) Aumentando la presión de oxígeno.  
 c) Disminuyendo la concentración de hemoglobina.  
 d) Metiéndose en una bañera.

(O.Q.L. Murcia 2002)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

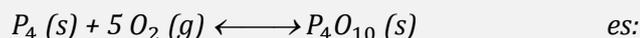
*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

El envenenamiento por CO implica un aumento en la presión de esta sustancia. Si se aumenta la presión parcial del CO, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje esta presión, es decir, hacia la formación de carboxihemoglobina y  $O_2$ .

Si se desea impedir el desplazamiento del equilibrio en el sentido de formación de los productos es necesario aumentar la cantidad de algunos de ellos. En este caso, lo más sencillo sería incorporar al organismo más cantidad de  $O_2$ , en otras palabras, aumentando la presión parcial del  $O_2$ .

La respuesta correcta es la **b**.

7.69. La expresión correcta para la constante del equilibrio:



- a)  $K_c = \frac{[P_4O_{10}]}{[P_4][O_2]^5}$   
 b)  $K_c = \frac{[P_4O_{10}]}{5 [P_4][O_2]}$   
 c)  $K_c = [O_2]^5$   
 d)  $K_c = \frac{1}{[O_2]^5}$

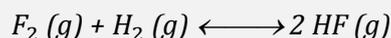
(O.Q.L. Murcia 2002)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de su constante de equilibrio es:

$$K_c = \frac{1}{[O_2]^5}$$

La respuesta correcta es la **d**.

7.70. En la reacción:



con  $\Delta H = -536 \text{ kJ}$  y energía de activación  $208 \text{ kJ}$ , ¿cuál de los siguientes enunciados no es correcto?

- a) El calor de formación es  $-268 \text{ kJ/mol}$ .  
 b) En el equilibrio, un aumento de la temperatura favorece la reacción inversa, aumentando la concentración de  $H_2 (g)$  y  $F_2 (g)$ .  
 c) En el equilibrio, un aumento de la temperatura y la presión favorece la reacción directa, aumentando la concentración de  $HF (g)$ .  
 d) La energía de activación de la reacción inversa es  $372 \text{ kJ}$  por mol de  $HF$ .

(O.Q.L. Castilla y León 2002)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

a) Verdadero. Teniendo en cuenta que se forma  $HF$  a partir de los elementos que lo integran en su forma más estable en condiciones estándar, si se desprenden  $536 \text{ kJ}$  en la formación de 2 moles de  $HF$ , la entalpía de formación de esta sustancia:

$$\frac{-536 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} = -268 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

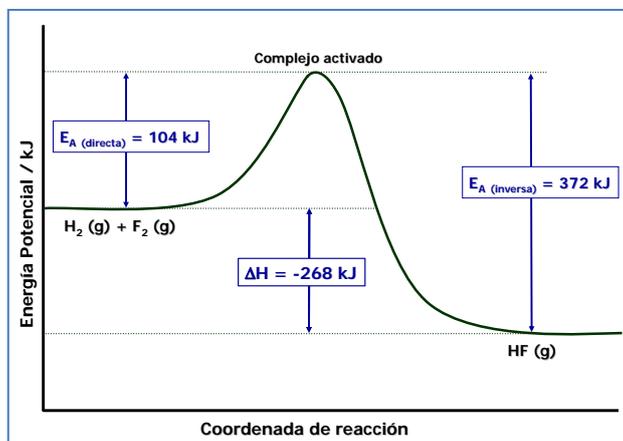
b) Verdadero. Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y así baje la temperatura. Como se trata de una reacción exotérmica, el equilibrio se desplaza hacia la formación de  $H_2$  y  $F_2$  con lo que aumenta la concentración de esta sustancia en el nuevo equilibrio.

c) **Falso**. Si se aumenta la presión total del recipiente, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la presión, es decir, en el sentido el que descienda el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. En

este caso, el aumento de presión no influye al existir el mismo número de moléculas gaseosas en ambos lados de la reacción.

Por otra parte el aumento de temperatura ya está respondido en el apartado anterior.

d) Verdadero. A la vista del diagrama energético, por mol de HF, correspondiente a este proceso



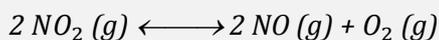
la energía de activación de la reacción inversa es:

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

$$E_A(\text{inversa}) = 104 \text{ kJ} - (-268 \text{ kJ}) = 372 \text{ kJ}$$

La respuesta correcta es la c.

7.71. Para el sistema:



Sabiendo que se parte de 1,00 mol de  $\text{NO}_2$  en un recipiente de 1,00 L, se postulan las siguientes expresiones de  $K_c$  siendo  $x = \text{O}_2$ .

$$1) K_c = \frac{x^2 \cdot x}{(1 - 2x)^2} \quad 2) K_c = \frac{x^2 \cdot x}{1}$$

$$3) K_c = \frac{2x^2 \cdot x}{(1 - x)^2} \quad 4) K_c = \frac{x \cdot x}{1 - x}$$

¿Cuál de estas expresiones es cierta?

- a) Todas
- b) Ninguna
- c) Solo la 2
- d) Solo la 1

(O.Q.L. Asturias 2002)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	$\text{NO}_2$	$\text{NO}$	$\text{O}_2$
$n_{\text{inicial}}$	1	—	—
$n_{\text{transformado}}$	2x	—	—
$n_{\text{formado}}$	—	2x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	1 - 2x	2x	x

La expresión de la constante  $K_c$  es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2}$$

Teniendo en cuenta que el volumen es 1 L:

$$K_c = \frac{(2x)^2 \cdot x}{(1 - 2x)^2} = \frac{4x^2 \cdot x}{(1 - 2x)^2}$$

Como se observa, la expresión de  $K_c$  **no coincide con ninguna** de las cuatro propuestas.

La respuesta correcta es la **b**.

7.72. La siguiente afirmación:

“La constante de equilibrio de una reacción exotérmica disminuye cuando aumenta la temperatura”.

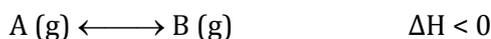
- a) Es falsa.
- b) Es cierta siempre.
- c) Es cierta solo para reacciones espontáneas.
- d) Es cierta solo para reacciones no espontáneas.
- e) Es cierta solo para reacciones en fase gaseosa.

(O.Q.N. Tarazona 2003)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Para el equilibrio:



si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier* el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y así baje la temperatura. Al tratarse de un proceso exotérmico la reacción se desplaza hacia la formación de los reactivos.

la expresión de la constante de equilibrio es:

$$K = \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$$

Si aumenta [A] y, por tanto, disminuye [B] el valor de la constante de equilibrio disminuye.

La respuesta correcta es la **b**.

7.73. La siguiente reacción:



alcanza el equilibrio a la temperatura de 150°C siendo  $K_c = 3,20$  moles/L. ¿Cuál debe ser el volumen del reactor en el que transcurre la reacción para que en él estén en equilibrio 1 mol de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y 2 moles de  $\text{NO}_2$ ?

- a) 1,60 L
- b) 0,80 L
- c) 1,25 L
- d) 2,50 L

(O.Q.L. Murcia 2003)

La expresión de la constante  $K_c$  es:

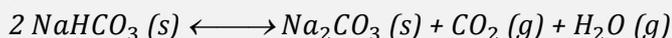
$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

Sustituyendo:

$$3,2 = \frac{(2/V)^2}{1/V} \quad \longrightarrow \quad V = \mathbf{1,25 \text{ L}}$$

La respuesta correcta es la **c**.

7.74. En un recipiente vacío se introduce cierta cantidad de hidrógenocarbonato de sodio sólido y se calienta hasta 120°C. Cuando se alcanza el equilibrio dado por la ecuación química:



la presión en el interior del recipiente es de 2,26 atm. Indica el valor de  $K_p$  para dicho proceso en las citadas condiciones.

- a) 6,63 atm<sup>2</sup>
- b) 5,12 atm<sup>2</sup>
- c) 1,28 atm<sup>2</sup>
- d) 1,13 atm<sup>2</sup>

(O.Q.L. Murcia 2003) (O.Q.L. Murcia 2008)

De acuerdo con la estequiometría de la reacción:

$$p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = p$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales:

$$p_t = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} = 2p \quad \longrightarrow \quad p = \frac{p_t}{2} \quad \longrightarrow \quad p = \frac{2,26 \text{ atm}}{2} = 1,13 \text{ atm}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de  $K_p$  es:

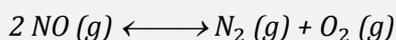
$$K_p = p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}$$

Sustituyendo:

$$K_p = p^2 \quad \longrightarrow \quad K_p = (1,13)^2 = \mathbf{1,28}$$

La respuesta correcta es la **c**.

7.75. Considere la reacción en equilibrio



¿Qué le ocurrirá a la concentración de NO cuando, sin variar la temperatura, se disminuya hasta 1/3 de su valor inicial el volumen del recipiente que contiene la mezcla gaseosa en equilibrio?

- a) Se triplicará.
- b) Se hará seis veces mayor.
- c) Se reducirá a la tercera parte.
- d) No variará.

(O.Q.L. Murcia 2003)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

Si se disminuye el volumen hasta la tercera parte a temperatura constante, se triplica la presión total del recipiente (ley de Boyle), de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la presión, es decir, en el sentido el que disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. En este caso, el número de moléculas de gas en ambas partes de la reacción es el mismo, por tanto, la modificación propuesta no altera el equilibrio.

Respecto a **la concentración de NO**, si el volumen se reduce a un tercio del inicial la concentración **se triplica**.

La respuesta correcta es la **a**.

7.76. Considere el siguiente sistema en reacción en un recipiente cerrado y una vez alcanzado el equilibrio:



A una temperatura determinada, ¿quién será proporcional a la constante de equilibrio?

- Las cantidades de  $\text{CaCO}_3 (s)$ ,  $\text{CaO} (s)$  y  $\text{CO}_2 (g)$  en el equilibrio.
- La cantidad inicial de  $\text{CO}_2 (g)$ .
- La cantidad de  $\text{CO}_2 (g)$  en el equilibrio.
- La cantidad de  $\text{CaCO}_3 (s)$  inicial.

(O.Q.L. Murcia 2003)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de  $K_p$  es:

$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$

La constante  $K_p$  a determinada temperatura solo **depende de la cantidad de  $\text{CO}_2$**  en el equilibrio.

La respuesta correcta es la **c**.

7.77. Indique cuál de las siguientes afirmaciones es falsa:

- Se alcanza el equilibrio químico cuando la concentración de reactivos es igual a la concentración de productos.
- Se alcanza el equilibrio químico cuando la velocidad de la reacción inversa se iguala a la velocidad de la reacción directa.
- Al aumentar la temperatura de un sistema en equilibrio éste evoluciona favoreciendo la reacción endotérmica.
- En un sistema en equilibrio, un catalizador disminuye, en la misma magnitud, la energía de activación requerida para la reacción directa y para la inversa.

(O.Q.L. Murcia 2003)

a) **Falso**. Cuando se alcanza el equilibrio, las concentraciones de productos y reactivos no tienen por qué igualarse, lo que ocurre es que permanecen constantes.

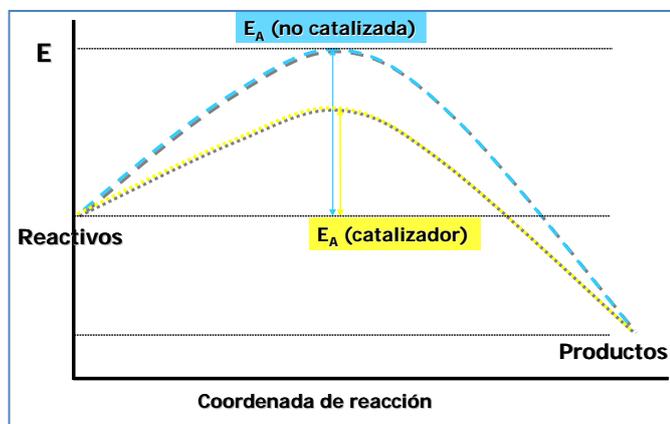
b) Verdadero. Cuando se alcanza el equilibrio se igualan las velocidades de la reacción directa e inversa.

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

c) Verdadero. Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y así descienda la temperatura. La reacción endotérmica es la consume calor para producirse.

d) Verdadero. Como se observa en la gráfica, la adición del catalizador disminuye por igual la energía de activación de las reacciones directa e inversa.



La respuesta correcta es la **a**.

7.78. En el equilibrio:



donde  $\Delta H > 0$  para el proceso de descomposición:

a)  $K_c$  y  $K_p$  son iguales.

b) Un aumento de la temperatura desplaza el equilibrio hacia la derecha.

c) Un aumento de la temperatura no influye por tratarse de un equilibrio.

d) Un aumento de la presión facilita la descomposición del bicarbonato.

(O.Q.L. Castilla y León 2003)

a) Falso. La relación entre las constantes  $K_c$  y  $K_p$  viene dada por la expresión:

$$K_c = K_p (\text{RT})^{-\Delta v}$$

siendo

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 2 - 0 = 2$$

Para que  $K_c = K_p$  es preciso que  $\Delta v = 0$ .

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

b) **Verdadero**. Si se **aumenta la temperatura**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y así baje la temperatura. Como se trata de una reacción endotérmica, el equilibrio **se desplaza hacia la formación de  $\text{CaCO}_3$**  (derecha).

c) Falso. Como se ha visto en el apartado anterior las variaciones de temperatura sí que influye en el desplazamiento del equilibrio. Es más, la temperatura es la única variable que hace cambiar la constante de equilibrio de una reacción.

d) Falso. Si se aumenta la presión total del recipiente, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la presión, es decir, en el sentido el que descienda el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. En este caso, el equilibrio se desplaza hacia la formación de  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

La respuesta correcta es la **b**.

7.79. Dado el equilibrio químico en fase gaseosa:



¿Cómo se obtendría mayor cantidad de amoníaco?

- Aumentando la presión total del recipiente.
- Disminuyendo la presión total del recipiente.
- Disminuyendo la presión parcial del nitrógeno.
- Disminuyendo la presión parcial del hidrógeno.

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

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

a) **Verdadero**. Si se **aumenta la presión** total del recipiente, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema **se desplaza** en el sentido en el que baje la presión total, es decir, en el sentido el que disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. En este caso **hacia la formación de  $\text{NH}_3$**  por lo que la cantidad de esta sustancia **aumenta**.

b) Falso. Es el opuesto al anterior. El sistema se desplaza hacia la formación de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ .

c-d) Falso. Si se disminuye la presión parcial del  $\text{N}_2$  (o  $\text{H}_2$ ), de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que aumente dicha presión parcial, es decir, hacia la formación de estas sustancias.

La respuesta correcta es la **a**.

7.80. En un equilibrio  $K_p = K_c$  si:

- Todas las especies son gases.
- Se ha alcanzado el equilibrio.
- Se produce en condiciones homogéneas.
- La variación entre el número de moles gaseosos de productos y reactivos es nula.

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

La relación entre las constantes  $K_c$  y  $K_p$  viene dada por la expresión:

$$K_c = K_p (\text{RT})^{-\Delta v}$$

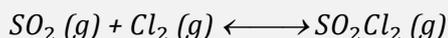
siendo

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos}$$

En el caso de que  $\Delta v = 0$ , se cumple que  $K_c = K_p$ .

La respuesta correcta es la **d**.

7.81. Para el equilibrio:



si se añade cloro, manteniendo la temperatura constante:

- El equilibrio no se modifica.
- Se produce un desplazamiento hacia los reactivos.
- Se produce un desplazamiento hacia los productos.
- Se produce un aumento de la constante de equilibrio.

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

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

- Falso. Al añadir  $\text{Cl}_2$  a temperatura constante se equilibrio se rompe.
- Falso. Si se añade  $\text{Cl}_2$ , de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que consume esta sustancia, es decir, hacia la formación de los productos.
- Verdadero.** Si se añade  $\text{Cl}_2$ , de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se **desplaza** en el sentido en el que consume esta sustancia, es decir, **hacia la formación de los productos**.
- Falso. Si se añade  $\text{Cl}_2$  a temperatura constante, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que consume esta sustancia, es decir, hacia la formación de los productos. Las nuevas cantidades de las sustancias en el equilibrio son diferentes a las existentes antes de añadir  $\text{Cl}_2$  pero la relación entre ellas se mantiene de acuerdo con la expresión de  $K_p$  por lo que el valor de la constante no cambia al no variar la temperatura.

La respuesta correcta es la **c**.

7.82. La  $K_a$  del  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , es  $1,8 \cdot 10^{-5}$  y su velocidad de disociación es  $v = 8 \cdot 10^5 [\text{CH}_3\text{COOH}]$ . ¿Cuál sería la constante de velocidad de la reacción de asociación de  $\text{H}^+$  y  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ?

- $4,4 \cdot 10^{10}$
- $1,25 \cdot 10^{-6}$
- $4,4 \cdot 10^6$
- $8 \cdot 10^5$
- $1,8 \cdot 10^5$

(O.Q.N. Valencia de D. Juan 2004)

La ecuación química correspondiente a la disociación del  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :



Las ecuaciones de velocidad correspondientes a la disociación y a la asociación del  $\text{CH}_3\text{COOH}$  son, respectivamente:

$$v_{\text{dis}} = k_{\text{dis}} [\text{CH}_3\text{COOH}] \quad v_{\text{aso}} = k_{\text{aso}} [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+]$$

Cuando se igualan ambas velocidades se alcanza el equilibrio:

$$k_{\text{dis}} [\text{CH}_3\text{COOH}] = k_{\text{aso}} [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+]$$

se obtiene:

$$\frac{k_{\text{dis}}}{k_{\text{aso}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}$$

Según la ley de acción de masas, la constante de equilibrio es:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}$$

Igualando ambas expresiones se obtiene:

$$K = \frac{k_{\text{dis}}}{k_{\text{aso}}}$$

Sustituyendo:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{8,0 \cdot 10^5}{k_{\text{aso}}} \quad \longrightarrow \quad k_{\text{aso}} = 4,4 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **a**.

7.83. Cuando se disuelve en agua  $\alpha$ -d-glucosa, sufre una conversión parcial a  $\beta$ -d-glucosa con propiedades físicas ligeramente diferentes. Esta conversión denominada mutarrotación se detiene cuando el 63,6% de la glucosa está en forma  $\alpha$ . ¿Cuál sería la K del equilibrio de mutarrotación?

- a)  $1,75 \cdot 10^{-3}$
- b) 0,636
- c)  $6,36 \cdot 10^{-5}$
- d)  $6,36 \cdot 10^{13}$
- e) 1,75

(O.Q.N. Valencia de D. Juan 2004)

La ecuación química correspondiente al equilibrio de mutarrotación es:



La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

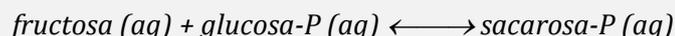
	$\alpha$ -d-glucosa	$\beta$ -d-glucosa
Cinicial	1	—
Ctransformado	x	—
Cformado	—	x
Cequilibrio	1 - x	x

Sabiendo que  $x = 0,636$  y sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio se obtiene:

$$K_c = \frac{[\alpha\text{-d-glucosa}]}{[\beta\text{-d-glucosa}]} = \frac{0,636}{1 - 0,636} = 1,75$$

La respuesta correcta es la **e**.

7.84. La sacarosa-P se sintetiza por reacción de fructosa y glucosa-P, según:



La constante de equilibrio es 0,05. ¿Hasta qué volumen debe ser diluida una disolución que contiene 0,05 moles de cada uno de los reactivos, fructosa y glucosa-P para que en el equilibrio enzimático se tenga un 3% de conversión a sacarosa-P?

- a) 0,0078 m<sup>3</sup>
- b) 78,4 cm<sup>3</sup>
- c) 784 mL
- d) 7,84 L
- e) 0,784 dm<sup>3</sup>

(O.Q.N. Valencia de D. Juan 2004)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	fructosa	glucosa-P	sacarosa-P
n <sub>inicial</sub>	0,05	0,05	—
n <sub>transformado</sub>	x	x	—
n <sub>formado</sub>	—	—	X
n <sub>equilibrio</sub>	0,05 - x	0,05 - x	X

La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_c = \frac{[\text{sacarosa-P}]}{[\text{fructosa}] [\text{glucosa-P}]} = \frac{\frac{x}{V}}{\frac{(0,05 - x)}{V} \frac{(0,05 - x)}{V}}$$

Sabiendo que la conversión es del 3%:

$$x = 0,05 \text{ mol} \frac{3 \text{ mol convertido}}{100 \text{ mol inicial}} = 0,0015 \text{ mol}$$

Los moles de ambos reactivos que quedan sin convertir en el equilibrio son:

$$0,05 \text{ mol inicial} - 0,0015 \text{ mol convertido} = 0,0485 \text{ mol en equilibrio}$$

Sustituyendo en la expresión de K<sub>c</sub>:

$$0,05 = \frac{\frac{0,0015}{V}}{\frac{(0,0485)^2}{V^2}} \longrightarrow V = 0,0784 \text{ L} \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} = \mathbf{78,4 \text{ cm}^3}$$

La respuesta correcta es la **b**.

7.85. Se quiere eliminar el vapor de agua de un recipiente. Utilizando la siguiente información, ¿cuál será la reacción correspondiente al mejor reactivo desecante?

- a)  $\text{Cu (s)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{CuO (s)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$   $K_c = 2 \cdot 10^{-18}$
- b)  $\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$   $K_c = 100$
- c)  $\text{CO (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{C (s)} + \text{H}_2\text{O (g)}$   $K_c = 2 \cdot 10^{17}$
- d)  $2 \text{H}^+ \text{ (aq)} + \text{SO}_4^{2-} \text{ (aq)} \rightleftharpoons \text{SO}_3 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O (g)}$   $K_c = 10^{-28}$
- e)  $\text{GdOCl (s)} + 2 \text{HCl (g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O (g)} + \text{GdCl}_3 \text{ (s)}$   $K_c = 0,12$

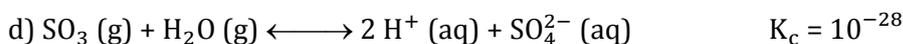
(O.Q.N. Valencia de D. Juan 2004)

Escribiendo todos los equilibrios de forma que el H<sub>2</sub>O sea un reactivo, la reacción que posea el **mayor valor de la constante de equilibrio** será aquella en la que esté presente el mejor reactivo desecante, ya que la reacción se encuentra más desplazada hacia la derecha.

El valor de la constante de equilibrio de las reacciones inversas en los casos c), d) y e) son, respectivamente:



$$K_c' = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{2 \cdot 10^{17}} = 5 \cdot 10^{-18}$$



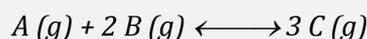
$$K_c' = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{10^{-28}} = 10^{28}$$



$$K_c' = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{0,12} = 8,3$$

La respuesta correcta es la **d**.

7.86. Sea la reacción exotérmica ( $\Delta H^\circ < 0$ ) en equilibrio:



donde A, B y C son sustancias que se comportan como gases ideales.

Indique cuál de las siguientes actuaciones desplazará el equilibrio hacia la derecha:

- Una disminución de presión a temperatura constante.
- Una disminución de la temperatura del sistema.
- La adición de un catalizador.
- La adición de C al sistema a temperatura y presión constante.

(O.Q.L. Madrid 2004)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

a) Falso. Al disminuir la presión total del recipiente, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que suba la presión total, es decir, en el sentido el que aumente el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. En este caso como existe el mismo número de moléculas gaseosas en cada parte de la reacción el cambio en la presión no produce ningún efecto sobre el sistema en equilibrio.

b) **Verdadero**. Si se **disminuye la temperatura**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier* el sistema se desplaza en el sentido en el que se genere el calor eliminado y así aumente la temperatura. Al tratarse de un **proceso exotérmico** la reacción **se desplaza hacia la formación de los productos** (derecha).

c) Falso. Un catalizador disminuye la energía de activación tanto de la reacción directa como inversa, por tanto el equilibrio no se modifica.

d) Falso. Si se añade C, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que consuma esta sustancia, es decir, hacia la formación de los reactivos (izquierda).

La respuesta correcta es la **b**.

7.87. El yodo es un sólido poco soluble en agua, en la que origina una disolución marrón. El sistema de la figura:



está en equilibrio y se añade más yodo sólido. ¿Qué ocurrirá?:

- La disolución se teñirá de marrón más oscuro.
- La disolución tomará color marrón más claro.
- No tendrá efecto en el equilibrio.
- Aumentará la concentración de  $I_2 (aq)$ .

(O.Q.L. Murcia 2004)

Se trata de un equilibrio heterogéneo en el que la expresión de  $K_c$  es:

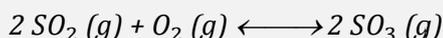
$$K_c = [I_2 (aq)]$$

La constante solo depende de la concentración de  $I_2 (aq)$  por lo que si se mantiene constante la temperatura este valor se mantiene constante. Por este motivo, al ser el  $I_2$  insoluble en agua la adición de más cantidad de esta sustancia **no tiene ningún efecto** sobre el equilibrio y la cantidad añadida se va al fondo del vaso.

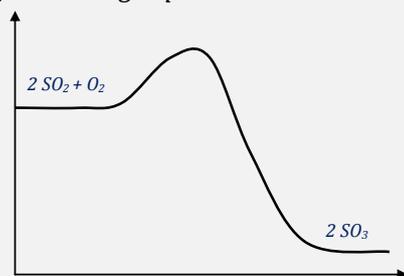
La respuesta correcta es la c.

7.88. El trióxido de azufre se utiliza industrialmente para preparar ácido sulfúrico. Se forma por la combinación de dióxido de azufre con un exceso de aire.

El  $V_2O_5$  puede utilizarse como catalizador de la reacción:



El perfil de energía para esta reacción aparece en la figura adjunta.



¿Cuál de las siguientes actuaciones modificará el equilibrio en el sentido de aumentar la formación de trióxido de azufre al tiempo que aumente la velocidad de reacción?

- Disminuir el volumen del vaso de reacción a temperatura constante.
- Incrementar la temperatura del vaso de reacción a presión constante.
- Disminuir la temperatura del vaso de reacción a presión constante.
- Incrementar la cantidad de pentaóxido de divanadio.

(O.Q.L. Murcia 2004)

En la gráfica se observa que el contenido energético de los productos es menor que el de los reactivos, lo quiere decir que se trata de un proceso exotérmico.

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

La velocidad de la reacción viene dada por la expresión:

$$r = k [\text{SO}_2]^a [\text{O}_2]^b$$

A su vez la constante de velocidad  $k$  aumenta con la temperatura según la ecuación de Arrhenius:

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

a) **Verdadero.** Si **se disminuye el volumen** a temperatura constante, se aumenta la presión total del recipiente (ley de Boyle), de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la presión, es decir, en el sentido el que disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. En este caso, el sistema **se desplaza hacia la formación de SO<sub>3</sub>**.

Al disminuir el volumen aumenta la concentración de las especies reaccionantes y, por tanto, aumenta la velocidad de la reacción.

b) Falso. Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el calor aportado y así descienda la temperatura. Como se trata de una reacción exotérmica el equilibrio se desplaza hacia la formación de SO<sub>2</sub>.

c) Falso. Si disminuye la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se produzca calor y así aumente la temperatura. Como se trata de una reacción exotérmica el equilibrio se desplaza hacia la formación de SO<sub>3</sub>.

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius, si disminuye la temperatura disminuye el valor de  $k$  y con ello la velocidad de la reacción.

d) Falso. La adición de más cantidad del catalizador V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no altera el equilibrio ya que un catalizador disminuye por igual la energía de la activación de las reacciones directa e inversa.

La respuesta correcta es la **a**.

7.89. Considere la siguiente reacción química en equilibrio:



Este equilibrio puede desplazarse hacia la derecha por:

- Eliminación de H<sub>2</sub>O (g) de la mezcla.
- Adición de más O<sub>2</sub> (g) a la mezcla.
- Adición de Ne (g) a la mezcla.
- Disminución del volumen de la mezcla.
- Aumento del volumen de la mezcla.

(O.Q.N. Luarca 2005) (O.Q.L. Asturias 2008) (O.Q.L. Murcia 2010) (O.Q.L. Asturias 2011)

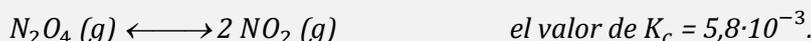
De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

- a) Falso. Si se elimina  $H_2O$ , de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se forme esta sustancia. La reacción se desplaza hacia la izquierda.
- b) Falso. Si se añade  $O_2$ , de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma esta sustancia. La reacción se desplaza hacia la izquierda.
- c) Falso. Suponiendo que el Ne (un inerte) se añade al equilibrio a volumen constante, el cambio producido es un aumento de la presión total del sistema por la adición del nuevo componente, pero manteniéndose constantes las presiones parciales de las sustancias implicadas en el equilibrio por lo que el valor de la constante  $K_p$  no se altera y el equilibrio no cambia.
- d) Falso. Si se reduce el volumen del recipiente a temperatura constante, de acuerdo con la ley de *Boyle* aumenta la presión en el interior del recipiente. De acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que disminuya la presión, es decir, hacia donde haya menos moles de gas, en este caso hacia la izquierda, formación de  $H_2O$  y  $Cl_2$ .
- e) **Verdadero**. Es la propuesta contraria al apartado d), si **se aumenta el volumen** del recipiente a temperatura constante, de acuerdo con la ley de *Boyle* la presión en el interior del recipiente se reduce. De acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el equilibrio **se desplaza** en el sentido en el que aumente la presión, es decir, hacia donde haya más moles de gas, en este caso **hacia la derecha, formación de HCl y  $O_2$** .

La respuesta correcta es la e.

7.90. Para la siguiente reacción:



Si la concentración inicial de  $N_2O_4 (g) = 0,040 M$  y la concentración inicial de  $NO_2 (g)$  es  $0 M$ , ¿cuál es la concentración de equilibrio de  $N_2O_4 (g)$ ?

- a)  $1,7 \cdot 10^{-2} M$   
 b)  $3,3 \cdot 10^{-2} M$   
 c)  $9,4 \cdot 10^{-3} M$   
 d)  $1,2 \cdot 10^{-4} M$   
 e)  $2,3 \cdot 10^{-4} M$

(O.Q.N. Luarca 2005) (O.Q.L. Madrid 2010)

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	$N_2O_4$	$NO_2$
Cinicial	0,040	—
Ctransformado	x	—
Cformado	—	2x
Cequilibrio	0,040 - x	2x

La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

Sustituyendo en la expresión de  $K_c$ :

$$5,8 \cdot 10^{-3} = \frac{(2x)^2}{(0,04 - x)} \quad \longrightarrow \quad x = 6,9 \cdot 10^{-3} M$$

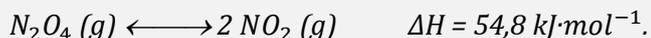
El valor de  $[N_2O_4]$  en el equilibrio es:

$$[N_2O_4] = (0,04 - 6,9 \cdot 10^{-3}) \text{ M} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

La respuesta correcta es la **b**.

(En la cuestión propuesta en Madrid 2010 la cantidad inicial de  $N_2O_4$  es 0,50 M).

7.91. Si se aumenta la temperatura, la constante del equilibrio:



- No cambia pero el equilibrio se alcanza más deprisa.
- No cambia pero el equilibrio se alcanza más despacio.
- Aumenta.
- Disminuye.

(O.Q.L. Murcia 2005)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

Si **aumenta la temperatura**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y así descienda la temperatura. Como se trata de una **reacción endotérmica** el equilibrio se desplaza hacia la formación de  $NO_2$  con lo que la cantidad de esta sustancia en el equilibrio se hace mayor mientras que la  $N_2O_4$  se hace menor.

La expresión de la constante  $K_c$  es:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

como  $[NO_2]$  aumenta y  $[N_2O_4]$  disminuye el valor de  **$K_c$  aumenta**.

La respuesta correcta es la **c**.

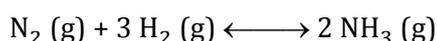
7.92. La constante de equilibrio ( $K_c$ ) de una reacción siempre tiene como unidades:

- Moles/litro.
- Es adimensional.
- Las mismas que  $K_x$ .
- No se pueden precisar, dependerá de las especies y estequiometría de la reacción.

(O.Q.L. Murcia 2005) (O.Q.L. Asturias 2006)

Las dimensiones de la constante  $K_c$  dependen de que equilibrio se estudie.

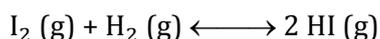
▪ En el equilibrio:



La expresión de la constante  $K_c$  es:

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] [H_2]^3} \longrightarrow \text{las unidades de la constante son } L^2 \cdot \text{mol}^{-2}$$

- En el equilibrio:

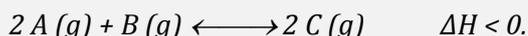


La expresión de la constante  $K_c$  es:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \longrightarrow \text{la constante es adimensional}$$

La respuesta correcta es la **d**.

7.93. Para el sistema en equilibrio:



- La velocidad de reacción será mayor a 1000°C que a 640°C.
- Si la presión total de la mezcla en equilibrio es de 1 atm, entonces  $K_c = K_p$ .
- Al aumentar la presión total aumenta  $K_p$ .
- Si se expande el sistema, a temperatura constante, se favorece la formación de C.

(O.Q.L. Murcia 2005)

- a) **Verdadero**. La velocidad de la reacción viene dada por la expresión:

La velocidad de la reacción viene dada por la expresión:

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

A su vez la constante de velocidad  $k$  aumenta con la temperatura según la ecuación de Arrhenius:

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

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

- b) Falso. La relación entre las constantes  $K_c$  y  $K_p$  viene dada por la expresión:

$$K_c = K_p (\text{RT})^{-\Delta v}$$

siendo

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 2 - 3 = -1$$

En este caso,  $K_c \neq K_p$  ya que  $\Delta v \neq 0$ . El que la presión de la mezcla sea 1 atm no tiene ninguna influencia en la relación entre las constantes.

- c) Falso. De acuerdo con la ley del equilibrio químico, el valor de la constante  $K_p$  solo cambia si cambia la temperatura, no cambia al variar la presión.

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

- d) Falso. Si se expande el sistema a temperatura constante, disminuye la presión total del recipiente (ley de Boyle), de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que suba la presión, es decir, en el sentido el que aumente el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. En este caso, el sistema se desplaza hacia los reactivos.

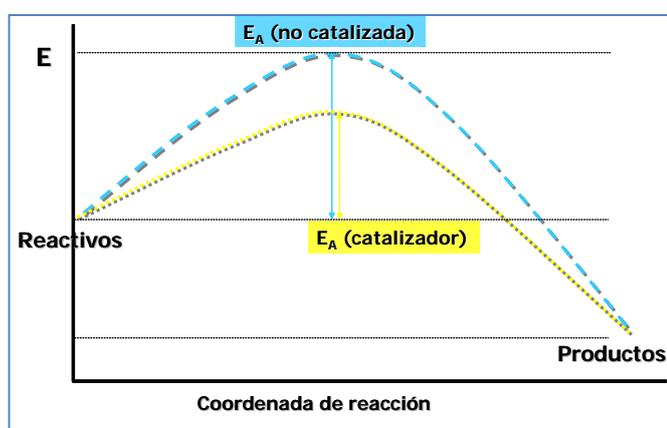
La respuesta correcta es la **a**.

7.94. Con respecto al equilibrio químico puede afirmarse que:

- La función de un catalizador es la sustitución del mecanismo de reacción por otro con una energía de activación más baja.
- La presencia de un catalizador hace más positivo el valor de la constante de equilibrio, al aumentar la concentración de los productos con respecto a la de los reactivos.
- La presencia de un catalizador en una reacción reversible desplaza el equilibrio hacia la derecha.
- Los catalizadores solo tienen efecto en los equilibrios homogéneos.

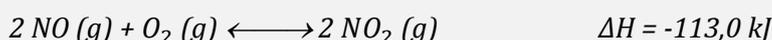
(O.Q.L. Murcia 2005)

Como se observa en la figura, la misión de un catalizador disminuir por igual la energía de la activación de las reacciones directa e inversa. Por este motivo el equilibrio no se altera, simplemente se alcanza en menos tiempo.



La respuesta correcta es la **a**.

7.95. La reacción:



tiene una ecuación de velocidad  $v = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$ .

¿Cuál de los siguientes cambios aumentará el rendimiento de  $\text{NO}_2$  y la velocidad?

- Un aumento de la presión total a temperatura constante.
- Un aumento de la temperatura.
- Adición de un catalizador a temperatura constante.
- Un aumento del volumen a temperatura constante.

(O.Q.L. Asturias 2005)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

a) Falso. Si se aumenta la presión a temperatura constante, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que disminuya la presión, es decir, hacia donde menos moléculas gaseosas haya, en este caso hacia la formación de  $\text{NO}_2$  por lo que aumenta el rendimiento de esta sustancia.

Como la temperatura permanece constante la constante de velocidad no cambia. Además, como la reacción se desplaza hacia la formación de  $\text{NO}_2$ , los valores de  $[\text{NO}]$  y  $[\text{O}_2]$  disminuyen por lo que disminuye la velocidad de la reacción.

b) Falso. Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la temperatura y como se trata de un proceso exotérmico, estos solo están favorecidos por un descenso de la temperatura. Por este motivo la cantidad de  $\text{NO}_2$  disminuye y con ello el rendimiento.

Como la temperatura aumenta también lo hace la constante de velocidad. Además, como la reacción se desplaza hacia la formación de  $\text{NO}$  y  $\text{O}_2$ , las concentraciones de estas especies aumentan por lo que también aumenta la velocidad de la reacción.

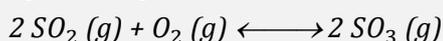
c) Falso. La adición de un catalizador aumenta la velocidad de la reacción directa e inversa por lo que no se aumenta el rendimiento en  $\text{NO}_2$ .

d) Falso. Si se aumenta el volumen a temperatura constante, de acuerdo con la ley de *Boyle* disminuye la presión. De acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que aumente la presión, es decir, hacia donde más moléculas gaseosas haya, en este caso hacia la formación de  $\text{NO}$  y  $\text{O}_2$  por lo que disminuye el rendimiento de  $\text{NO}_2$ .

Como la temperatura permanece constante la constante de velocidad no cambia. Además, como la reacción se desplaza hacia la formación de  $\text{NO}$  y  $\text{O}_2$ , las concentraciones de estas especies aumentan por lo que también aumenta la velocidad de la reacción.

Ninguna de las respuestas es correcta.

7.96. Si para el equilibrio:



Se supone que las concentraciones iniciales de todas las especies son 2,0 M, ¿cuáles de los siguientes grupos de valores no son posibles como concentración de equilibrio?

	$\text{SO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{SO}_3$
a)	1,8	1,9	2,2
b)	2,2	2,1	1,8
c)	2,4	2,4	1,6
d)	1,4	1,7	2,6

(O.Q.L. Asturias 2005)

▪ Suponiendo que la reacción transcurre hacia la derecha, la tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	$\text{SO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{SO}_3$
Cinicial	2	2	2
Ctransformado	2x	x	—
Cformado	—	2x	X
Cequilibrio	2 - 2x	2 - x	2 + 2x

a) Posible. Suponiendo que  $x = 0,1$  M los valores el equilibrio son:

$$[\text{SO}_2] = 1,8 \text{ M} \quad [\text{O}_2] = 1,9 \text{ M} \quad [\text{SO}_3] = 2,2 \text{ M}$$

d) Posible. Suponiendo que  $x = 0,3$  M los valores el equilibrio son:

$$[\text{SO}_2] = 1,4 \text{ M} \quad [\text{O}_2] = 1,7 \text{ M} \quad [\text{SO}_3] = 2,6 \text{ M}$$

▪ Suponiendo que la reacción transcurre hacia la izquierda, la tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
C <sub>inicial</sub>	2	2	2
C <sub>transformado</sub>	—	—	2x
C <sub>formado</sub>	2x	x	—
C <sub>equilibrio</sub>	2 + 2x	2 + x	2 - 2x

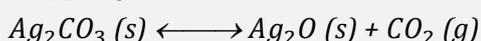
b) Posible. Suponiendo que  $x = 0,1$  M los valores el equilibrio son:

$$[\text{SO}_2] = 2,2 \text{ M} \quad [\text{O}_2] = 2,1 \text{ M} \quad [\text{SO}_3] = 1,8 \text{ M}$$

c) **No posible.** En este caso no se cumple la estequiometría para ninguno de los dos sentidos ya que es imposible que partiendo de las mismas cantidades iniciales las cantidades en el equilibrio de SO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> sean iguales.

La respuesta correcta es la **c**.

7.97. El Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (s) se descompone según la reacción:



Siendo  $K_p = 0,0095$  a 120°C. Si se quiere impedir cualquier pérdida de peso al pesar Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 120°C, la presión parcial del CO<sub>2</sub> deberá ser:

- Mayor que 0,0095 atm.
- Menor que 0,0095 atm.
- Igual a la presión parcial del Ag<sub>2</sub>O (s).
- Igual a 1 atm.

(O.Q.L. Asturias 2005)

La expresión de la constante  $K_p$  es:

$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$

Si la presión parcial del CO<sub>2</sub> es **mayor de 0,0095 atm**, se tendrá que  $Q_p > K_p$  y para que se alcance de nuevo el equilibrio a esa temperatura el sistema se debe desplazar hacia la formación Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

La respuesta correcta es la **a**.

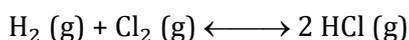
7.98. En una reacción en equilibrio:

- Lo único que puede modificar las concentraciones de los componentes es un cambio en la temperatura.
- Un cambio en la temperatura no cambiará nunca las concentraciones de los componentes.
- Un cambio en la presión bastará para cambiar las concentraciones de los componentes.
- Un cambio en la concentración de cualquiera de los componentes cambiará todas las concentraciones.

(O.Q.L. Asturias 2005)

a-b) Falso. Las concentraciones de los componentes de una mezcla en equilibrio cambian además de con la temperatura con los cambios en el número de moles, presión y volumen.

c) Falso. Un cambio en la presión no produce ningún cambio en los equilibrios como el siguiente:

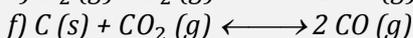
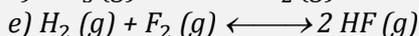
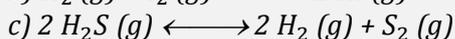
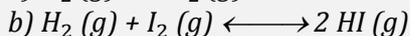
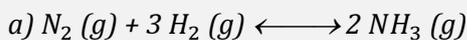


en los que existe el mismo número de moles de gas en productos y reactivos.

d) **Verdadero**. De acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, un cambio en la concentración de una de las especies del equilibrio hace que el sistema se desplace en el sentido opuesto lo que hace cambiar las concentraciones de todas las especies presentes.

La respuesta correcta es la **d**.

7.99. ¿Cuál de los siguientes equilibrios se desplazará hacia la formación de reactivos cuando aumenta el volumen de la reacción?



(O.Q.L. Madrid 2005) (O.Q.L. La Rioja 2005) (O.Q.L. La Rioja 2011)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

Si se aumenta el volumen a temperatura constante, de acuerdo con la ley de *Boyle* disminuye la presión. De acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplace en el sentido en el que aumente la presión, es decir, hacia donde más moléculas gaseosas haya.

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos}$$

a)  $\Delta v = 2 - 4 = -2$ . **Se desplace hacia los reactivos.**

b-e-g)  $\Delta v = 2 - 2 = 0$ . No afecta al equilibrio.

c-d)  $\Delta v = 3 - 2 = 1$ . Se desplace hacia los productos.

f)  $\Delta v = 2 - 1 = 1$ . Se desplace hacia los productos.

La respuesta correcta es la **a**.

7.100. Si la densidad del grafito es aproximadamente  $2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  y la del fullereno  $1,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , ¿en qué sentido desplazará el equilibrio la aplicación de una presión elevada?

a) Hacia la formación de grafito.

b) Hacia la formación de fullereno.

c) No hay desplazamiento.

d) Se forman cantidades aproximadamente iguales de ambas variedades alotrópicas.

(O.Q.L. Madrid 2005) (O.Q.L. La Rioja 2005)

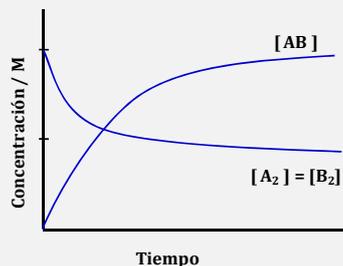
Con esos valores de la densidad, las sustancias propuestas no se comportan como gases ideales por lo que no se les puede aplicar el principio de *Le Châtelier* sobre el desplazamiento del equilibrio.

La respuesta correcta es la **c**.

7.101. Para la siguiente reacción:



el gráfico de concentración de las especies implicadas frente al tiempo es:



El valor de la constante de equilibrio es:

- a) 1
- b) 2
- c) 4
- d) 8

(O.Q.L. Madrid 2005) (O.Q.L. La Rioja 2005)

La expresión de la constante  $K_c$  es:

$$K_c = \frac{[AB]^2}{[A_2][B_2]}$$

Según el gráfico, los valores de las concentraciones de las especies en el equilibrio son:

$$[AB] = 2 \text{ M} \quad [A_2] = [B_2] = 1 \text{ M}$$

Sustituyendo:

$$K_c = \frac{(2)^2}{(1)^2} = 4$$

La respuesta correcta es la c.

7.102. Para el equilibrio de disociación del complejo de cobre con amoníaco:



La afirmación correcta es:

- a) La adición de más  $NH_3$  destruye el complejo.
- b) La adición de  $Cu$  desplaza el equilibrio hacia la derecha.
- c) La adición de  $KCl$  desplaza el equilibrio hacia la izquierda.
- d) Al calentar, para eliminar  $NH_3$ , el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2005) (O.Q.L. Castilla-La Mancha 2009)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

a) Falso. De acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, si se añade  $NH_3$  el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consume esta sustancia, es decir, se desplaza hacia la formación del complejo (izquierda).

b-c) Falso. Las especies  $Cu$  y  $KCl$  no están presentes en el equilibrio por lo que no lo afectan.

d) **Verdadero**. De acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, si **se elimina NH<sub>3</sub>** el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se reponga esta sustancia, es decir, **se desplaza hacia la derecha** de forma que se destruye el complejo.

La respuesta correcta es la **d**.

7.103. Para la reacción:



a 750°C la presión total del sistema es 32,0 mmHg, siendo la presión parcial del agua 23,7 mmHg. La constante de equilibrio para dicha reacción es:

a)  $K_p = 7,30$

b)  $K_p = 5,25$

c)  $K_p = 3,80$

d)  $K_p = 8,15$

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

La expresión de la constante  $K_p$  es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{H}_2\text{O}})^2}{(p_{\text{H}_2})^2}$$

La presión parcial de H<sub>2</sub> es:

$$32,0 \text{ mmHg} - 23,7 \text{ mmHg} = 8,3 \text{ mmHg}$$

Sustituyendo se obtiene:

$$K_p = \frac{\left(23,7 \text{ mmHg} \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}\right)^2}{\left(8,3 \text{ mmHg} \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}\right)^2} = \mathbf{8,15}$$

La respuesta correcta es la **d**.

7.104. Un recipiente cerrado contiene una cierta cantidad de líquido en equilibrio con su vapor. Si el volumen del recipiente disminuye, ¿qué sucede cuando se establece el equilibrio?

a) Disminuye la temperatura.

b) Condensa parte del vapor.

c) Aumenta la presión.

d) Disminuye la presión.

e) Parte del líquido pasa a la fase vapor.

(O.Q.N. Vigo 2006)

Si la temperatura permanece constante, la presión de vapor del líquido también permanece constante ya que ésta solo depende de la temperatura.

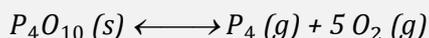
De acuerdo con la ecuación de estado de los gases ideales:

$$p = \frac{nRT}{V}$$

para que  $p$  se mantenga constante, si  $V$  disminuye  $n$  debe disminuir, es decir debe condensar parte del vapor.

La respuesta correcta es la **b**.

7.105. Se introduce una cierta cantidad de  $P_4O_{10}$  (s) en un recipiente a 400 K y se espera a que se alcance el equilibrio de la siguiente reacción:



Si la presión total es de 1,86 atm, el valor de la  $K_p$  a dicha temperatura es:

- a)  $9,61 \cdot 10^{-2} \text{ atm}^6$
- b)  $11,16 \text{ atm}^6$
- c)  $2,78 \text{ atm}^6$
- d)  $0,36 \text{ atm}^6$
- e)  $41,41 \text{ atm}^6$

(O.Q.N. Vigo 2006)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de  $K_p$  es:

$$K_p = (p_{P_4}) (p_{O_2})^5$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción:

$$p_{O_2} = 5p_{P_4} = 5p$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales:

$$p_t = p_{O_2} + p_{P_4} = 6p \quad \longrightarrow \quad p = \frac{p_t}{6} \quad \longrightarrow \quad p = \frac{1,86 \text{ atm}}{6} = 0,31 \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de  $K_p$ :

$$K_p = 5p^6 \quad \longrightarrow \quad K_p = 5(0,31 \text{ atm})^6 = 2,77$$

La respuesta correcta es la c.

7.106. Un recipiente contiene en equilibrio hielo y agua líquida a  $0^\circ\text{C}$  y 1 atm. Si se aumenta la presión manteniendo constante la temperatura:

- a) Se formará más hielo.
- b) Se formará más líquido.
- c) Se sublimará parte del hielo.
- d) Parte del agua líquida pasará a vapor.

(O.Q.L. Murcia 2006) (O.Q.L. Madrid 2009)

Se trata del equilibrio:

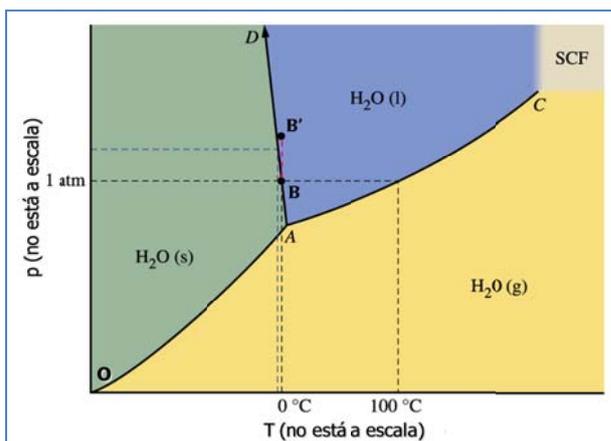


De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

Si **se aumenta la presión**, disminuye el volumen, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que descienda el volumen. Como el  $H_2O$  (l) es más densa que el hielo el volumen que ocupa el líquido es menor, por tanto, el sistema **se desplaza hacia la formación de más líquido**.

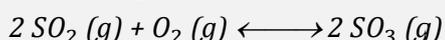
También puede verse a partir del diagrama de fases del agua:



En el punto B coexisten  $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , al aumentar la presión a temperatura constante, se pasa al punto B' donde solo hay  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ .

La respuesta correcta es la **b**.

7.107. Dada la siguiente reacción:



la relación entre las constantes de equilibrio  $K_p$  y  $K_c$  es:

- a)  $K_p = K_c$
- b)  $K_p = K_c(\text{RT})^{1/2}$
- c)  $K_p = K_c(\text{RT})^{-1}$
- d)  $K_c = K_p(\text{RT})^{-1}$

(O.Q.L. Madrid 2006) (O.Q.L. Cádiz 2008)

La relación entre las constantes  $K_c$  y  $K_p$  viene dada por la expresión:

$$K_c = K_p (\text{RT})^{-\Delta v}$$

siendo

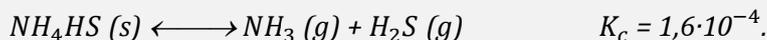
$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 2 - 3 = -1$$

Por tanto:

$$K_c = K_p (\text{RT})^1 \quad \text{o bien} \quad K_p = K_c (\text{RT})^{-1}$$

La respuesta correcta es la **c**.

7.108. Se introduce  $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$  en un recipiente de 1 L a  $25^\circ\text{C}$  y se alcanza el equilibrio de la siguiente reacción:



La concentración molar en el equilibrio de  $\text{NH}_3(\text{g})$  es:

- a)  $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
- b)  $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- c)  $1,3 \cdot 10^2 \text{ M}$
- d)  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

(O.Q.L. Madrid 2006)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante  $K_c$  es:

$$K_c = [\text{NH}_3] [\text{H}_2\text{S}]$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción:

$$[\text{NH}_3] = [\text{H}_2\text{S}]$$

Sustituyendo en la expresión de  $K_c$ :

$$K_c = [\text{NH}_3]^2$$

El valor de  $[\text{NH}_3]$  en el equilibrio es:

$$[\text{NH}_3] = \sqrt{K_c} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-4}} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

La respuesta correcta es la **a**.

7.109. Al aumentar la temperatura, la constante de equilibrio de una reacción exotérmica:

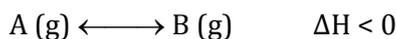
- a) Aumenta
- b) Disminuye
- c) No depende de la temperatura.
- d) Aumenta en las reacciones exotérmicas y disminuye en las endotérmicas.

(O.Q.L. Madrid 2006)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

Para el equilibrio:



si **se aumenta la temperatura**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier* el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y así baje la temperatura. Al tratarse de un **proceso exotérmico** la reacción **se desplaza hacia la formación de los reactivos**.

La expresión de la constante de equilibrio es:

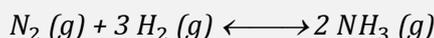
$$K = \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$$

Si aumenta  $[\text{A}]$  y, por tanto, disminuye  $[\text{B}]$  el valor de **la constante de equilibrio disminuye**.

La respuesta correcta es la **b**.

(Esta cuestión es muy similar a la propuesta en Tarazona 2003).

7.110. Dado el equilibrio químico representado por la siguiente ecuación:



Si una vez establecido el equilibrio se añade una cierta cantidad de  $\text{N}_2 (\text{g})$ , se puede decir, sin error, que para alcanzar de nuevo el equilibrio:

- a) El sistema evolucionará disminuyendo la masa de  $\text{N}_2 (\text{g})$  y permaneciendo constante el resto de los gases.
- b) Disminuirá la masa de  $\text{N}_2 (\text{g})$  y aumentará la de  $\text{NH}_3 (\text{g})$ , permaneciendo constante la de  $\text{H}_2 (\text{g})$ .
- c) El  $\text{H}_2 (\text{g})$  actuará de reactivo limitante por lo que se consumirá completamente.
- d) El sistema evolucionará, pero no se puede decir, en primera aproximación, si la masa de  $\text{NH}_3 (\text{g})$  aumentará o disminuirá.

(O.Q.L. Asturias 2006)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

**Si se añade N<sub>2</sub>**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que consume esta sustancia. **Se consume H<sub>2</sub> y se forma NH<sub>3</sub>.**

Ninguna respuesta es correcta.

7.111. ¿Cuál de las siguientes características corresponde a un estado de equilibrio?

a) Para que se alcance el estado de equilibrio químico el sistema debe ser cerrado.

b) Un verdadero equilibrio químico solo se alcanza partiendo de los reactivos de la reacción.

c) El equilibrio se caracteriza por la constancia de algunas propiedades como la concentración, por lo que se trata de un sistema de composición constante.

d) Incluso después de alcanzarse el equilibrio químico continúan produciéndose las reacciones directa e inversa a nivel microscópico.

(O.Q.L. Asturias 2006)

- a) Falso. Esa condición solo es necesaria para los equilibrios en fase gaseosa.
- b) Falso. El estado de equilibrio de un sistema puede alcanzarse tanto partiendo de reactivos, de productos o de ambos.
- c) Falso. El estado de equilibrio de un sistema no se caracteriza porque se mantenga constante la concentración de las sustancias, sino por el valor de la constante de equilibrio. Es decir, a una misma temperatura, se puede tener el mismo valor de la constante  $K_c$  con diferentes valores de las concentraciones de reactivos y productos.
- d) **Verdadero.** El estado de equilibrio se caracteriza por ser dinámico, es decir, que las reacciones directa e inversa continúan una vez que se ha alcanzado éste.

La respuesta correcta es la **d**.

7.112. Dado el sistema representado por:

$$2 \text{NO} (g) + \text{Cl}_2 (g) \longleftrightarrow 2 \text{NOCl} (g)$$

únicamente se puede afirmar que:

a) Es un sistema en el que se cumple que  $[\text{NO}]_{\text{eq}} = [\text{NOCl}]_{\text{eq}}$ .

b) En este proceso siempre se debe hacer reaccionar inicialmente el doble de cantidad de NO (g) que de Cl<sub>2</sub> (g).

c) Se cumple siempre, de acuerdo con la estequiometría de la reacción, que la relación molar de las sustancias presentes en el equilibrio es NO:Cl<sub>2</sub>:NOCl es 2:1:2.

d) Una vez alcanzado el equilibrio, existe una relación entre las concentraciones que siempre es constante e independiente de las cantidades iniciales puestas a reaccionar.

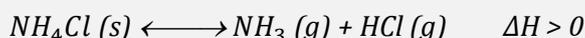
(O.Q.L. Asturias 2006) (O.Q.L. La Rioja 2009) (O.Q.L. La Rioja 2011)

- a) Falso. Cuando el sistema se encuentra en equilibrio no tiene porqué cumplirse que  $[\text{NO}]_{\text{eq}} = [\text{NOCl}]_{\text{eq}}$ .
- b) Falso. El equilibrio se alcanza independientemente de cuáles sean las cantidades iniciales de NO y Cl<sub>2</sub>.
- c) Falso. La relación de especies en el equilibrio no tiene nada que ver con la relación molar dada por la estequiometría del proceso.
- d) **Verdadero.** Cuando se alcanza el equilibrio, se mantienen constantes las concentraciones de todas las especies implicadas en el equilibrio y estas son

independientes de cuáles hayan sido las cantidades iniciales que se hayan hecho reaccionar.

La respuesta correcta es la **d**.

7.113. Dado el siguiente equilibrio:



señala cuál de las siguientes afirmaciones respecto al sistema es falsa:

- Aumentando la temperatura a presión constante el equilibrio se desplaza hacia la formación de los productos.
- Añadiendo más  $\text{NH}_4\text{Cl} (s)$  el equilibrio se desplaza hacia la formación de los productos.
- Aumentando la presión a temperatura constante disminuye la cantidad de gases que se encuentran en el equilibrio.
- En el estado de equilibrio, el  $\text{NH}_4\text{Cl} (s)$  se forma y se descompone con la misma velocidad.

(O.Q.L. Asturias 2006)

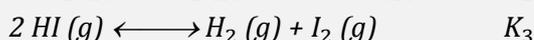
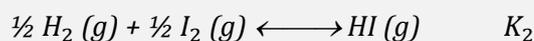
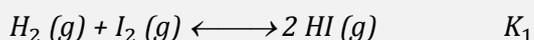
De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

- Verdadero. Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y así descienda la temperatura. Al tratarse de un proceso endotérmico la reacción se desplaza hacia la derecha, es decir hacia la formación de productos.
- Falso**. Se trata de un equilibrio heterogéneo, por lo que el  $\text{NH}_4\text{Cl} (s)$  no interviene en la expresión de la constante  $K_p$ , por tanto, **el equilibrio no se modifica**.
- Verdadero. Al aumentar la presión, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la presión total, es decir, en el sentido el que disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio.
- Verdadero. El estado de equilibrio de un sistema se caracteriza porque las especies que lo integran se forman y se descomponen con la misma velocidad.

La respuesta correcta es la **b**.

7.114. Dadas las siguientes ecuaciones:



Se cumple que:

- $K_1 = K_2 = K_3$
- $K_1 = K_2 = 1/K_3$
- $K_2 = (K_1)^{1/2} = (1/K_3)^{1/2}$
- $K_3 = (1/K_1)^{1/2} = (K_2)^2$

(O.Q.L. Asturias 2006)

La expresión de las constantes  $K_1$ ,  $K_2$  y  $K_3$  para los equilibrios dados son, respectivamente:

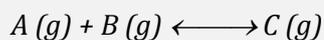
$$K_1 = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \quad K_2 = \frac{[\text{HI}]}{[\text{H}_2]^{1/2} [\text{I}_2]^{1/2}} \quad K_3 = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

La relación entre las diferentes constantes es:

$$K_1 = \frac{1}{K_3} \quad K_2 = (K_1)^{1/2} \quad K_2 = \frac{1}{(K_3)^{1/2}}$$

La respuesta correcta es la **c**.

7.115. Para el proceso a temperatura ambiente:



- a)  $K_p = K_c$
- b)  $K_p > K_c$
- c)  $K_p < K_c$

(O.Q.L. La Rioja 2006)

La relación entre las constantes  $K_c$  y  $K_p$  viene dada por la expresión:

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

siendo

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 2 - 1 = 1$$

En este caso se cumple que:

$$K_c = K_p (RT)^{-1} \quad \longrightarrow \quad K_p > K_c$$

La respuesta correcta es la **b**.

7.116. La constante de equilibrio de un proceso suma de otros dos es igual:

- a) A la suma de sus constantes.
- b) Al producto de sus constantes.
- c) A la diferencia de sus constantes.

(O.Q.L. La Rioja 2006)

Las constantes de equilibrio no son aditivas. Cuando un proceso es el resultado de la suma de otros dos, su constante de equilibrio es el producto de las constantes de las reacciones sumadas.

La respuesta correcta es la **b**.

7.117. La presencia de un catalizador en el equilibrio:



- a) Lo desplaza hacia la derecha.
- b) No influye.
- c) Lo desplaza hacia la izquierda.

(O.Q.L. La Rioja 2006)

Un **catalizador** disminuye la energía de activación tanto de la reacción directa como inversa, por tanto **no influye en el equilibrio**.

La respuesta correcta es la **b**.

7.118. Alcanzado un equilibrio, se añaden reactivos, sin variar la temperatura. ¿Qué le sucederá a  $K_c$ ?

- a) Aumentará  
b) Disminuirá  
c) No variará

(O.Q.L. La Rioja 2006)

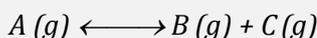
De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

Si se inyectan reactivos el sistema en el equilibrio a temperatura constante el equilibrio se desplaza en el sentido en el que estos se consuman, es decir, hacia los productos. No obstante, como la temperatura no varía **la constante de equilibrio no cambia**.

La respuesta correcta es la **c**.

7.119. Una sustancia gaseosa se disocia según el equilibrio:



En una experiencia se introducen 0,2 moles de A en un recipiente vacío de 2 L de capacidad a 300 K. Cuando se ha alcanzado el equilibrio la presión total es de 4,3 atm. A partir de estos datos, la constante  $K_p$  a dicha temperatura es:

- a) 5,46  
b) 0,22  
c) 0,74

(Dato.  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

(O.Q.L. La Rioja 2006)

La tabla de moles de la reacción es:

	A	B	C
$n_{\text{inicial}}$	0,2	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
$n_{\text{formado}}$	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	0,2 - x	x	x
$n_{\text{total}} = (0,2 - x) + x + x = (0,2 + x)$			

El valor de  $p_{\text{total}}$  permite calcular x. :Considerando que los gases se comportan de forma ideal se aplica la ecuación de estado:

$$(0,2+x) = \frac{4,3 \text{ atm}\cdot 2 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(100+273) \text{ K}} \longrightarrow x = 0,15 \text{ mol}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_A = p \frac{(0,2-x)}{(0,2+x)} = 4,3 \text{ atm} \frac{(0,2-0,15) \text{ mol}}{(0,2+0,15) \text{ mol}} = 0,61 \text{ atm}$$

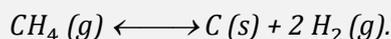
$$p_B = p_C = p \frac{x}{(0,2+x)} = 4,3 \text{ atm} \frac{0,15 \text{ mol}}{(0,2+0,15) \text{ mol}} = 1,84 \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante  $K_p$ :

$$K_p = \frac{p_B \cdot p_C}{p_A} = \frac{(1,84)^2}{0,61} = 5,5$$

La respuesta correcta es la **a**.

7.120. En un matraz se realiza el vacío y se llena con metano a 0°C y 1,00 atm, al calentar a 1000°C la presión se eleva rápidamente a 4,66 atm pero se incrementa después hasta llegar a 6,34 atm debido a la disociación:



¿Cuál es el valor de  $K_p$  para el equilibrio anterior?

- a) 1,68
- b) 2,36
- c) 3,79
- d) 0,036
- e)  $2,2 \cdot 10^{-3}$

(O.Q.N. Córdoba 2007)

La tabla de presiones de la reacción es:

	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
p <sub>inicial</sub>	4,66	—
p <sub>transformado</sub>	p	—
p <sub>formado</sub>	—	2p
p <sub>equilibrio</sub>	4,66 - p	2p

El valor de p es:

$$p = (6,34 - 4,66) \text{ atm} = 1,68 \text{ atm}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{CH}_4} = 4,66 - p \longrightarrow p_{\text{CH}_4} = (4,66 - 1,68) \text{ atm} = 2,98 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2} = 2p \longrightarrow p_{\text{H}_2} = 2 (1,68 \text{ atm}) = 3,36 \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante  $K_p$ :

$$K_p = \frac{(p_{\text{H}_2})^2}{p_{\text{CH}_4}} = \frac{(3,36)^2}{2,98} = 3,79$$

La respuesta correcta es la **c**.

7.121. Las energías libres estándar de formación de NO<sub>2</sub> (g) y de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (g) son respectivamente 12,39 kcal/mol y 23,59 kcal/mol. ¿Cuál es el valor de  $K_p$  a 25°C para el equilibrio:



- a) 7,459
- b) 0,134
- c)  $1,2 \cdot 10^{-3}$
- d) 2,25
- e)  $2,3 \cdot 10^2$

(Datos.  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$ )

(O.Q.N. Córdoba 2007)

La variación de energía de *Gibbs* asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta G^\circ = \sum (v_i \cdot G_i^\circ)_{\text{productos}} - \sum (v_i \cdot G_i^\circ)_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

$$\Delta G^\circ = 2 \text{ mol NO}_2 \frac{12,39 \text{ kcal}}{\text{mol NO}_2} - 1 \text{ mol N}_2\text{O}_4 \frac{23,59 \text{ kcal}}{\text{mol N}_2\text{O}_4} = 1,19 \text{ kcal} \frac{4,184 \text{ kJ}}{1 \text{ kcal}} = 4,98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La expresión que relaciona  $K_p$  con  $\Delta G^\circ$  es:

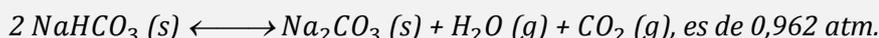
$$K_p = \exp \left[ \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \right]$$

Sustituyendo:

$$K_p = \exp \left[ \frac{-4,98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (25+273) \text{ K}} \right] = \mathbf{0,134}$$

La respuesta correcta es la **b**.

7.122. En un matraz de 2 L se pone hidrógenocarbonato de sodio sólido, se practica el vacío y se calienta a 100°C. A esta temperatura la presión del equilibrio:



La masa de  $\text{NaHCO}_3 (s)$  que se ha descompuesto será:

- a) 0,231 g
- b) 0,031 g
- c) 2,67 g
- d) 4,36 g
- e) 5,28 g

(Datos. Masas atómicas: Na = 23,0; H = 1,0; C = 12,0; O = 16,0; R = 0,082 atm·L·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>)

(O.Q.N. Córdoba 2007)

De acuerdo con la estequiometría de la reacción:

$$p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = p$$

De acuerdo con la ley de *Dalton* de las presiones parciales:

$$p_t = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} = 2p \quad \longrightarrow \quad p = \frac{p_t}{2} = \frac{0,962 \text{ atm}}{2} = 0,481 \text{ atm}$$

Considerando que los gases se comportan de forma ideal se aplica la ecuación de estado:

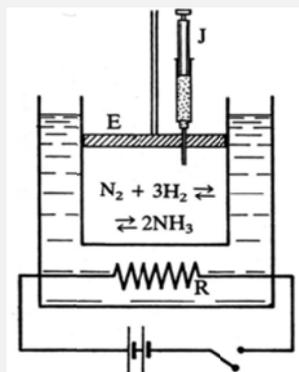
$$n = \frac{p_{\text{CO}_2} V}{RT} = \frac{0,481 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (100+273) \text{ K}} = 0,0315 \text{ mol CO}_2$$

Relacionando  $\text{CO}_2$  y  $\text{NaHCO}_3$  se obtiene la masa de sólido que se descompone:

$$0,0315 \text{ mol CO}_2 \frac{2 \text{ mol NaHCO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \frac{84 \text{ g NaHCO}_3}{1 \text{ mol NaHCO}_3} = \mathbf{5,28 \text{ g NaHCO}_3}$$

La respuesta correcta es la **e**.

7.123. Imaginemos un sistema gaseoso en equilibrio como el de la figura.



Si se inyecta agua con la jeringuilla J (el amoníaco es muy soluble en agua), manteniendo el émbolo fijo y la temperatura constante.

- Aumentará la concentración de hidrógeno.
- El equilibrio no se afecta.
- El equilibrio se desplaza hacia la formación de amoníaco.
- El equilibrio se desplaza hacia la descomposición de amoníaco.
- Aumentará la concentración de nitrógeno.

(O.Q.N. Córdoba 2007) (O.Q.L. Galicia 2010)

Si se inyecta  $H_2O$  en el sistema, el  $NH_3$  se disuelve en ésta con lo que la presión parcial del  $NH_3$  disminuye y el equilibrio se rompe.

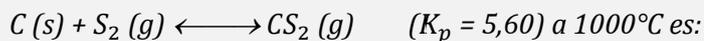
De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

- Falso. Se consumen  $H_2$  y  $N_2$  para formar  $NH_3$  por lo sus concentraciones se hacen menores.
- Falso. El equilibrio se rompe al disolverse el  $NH_3$  en agua.
- Verdadero.** Se forma  $NH_3$ .
- Falso. Se forma  $NH_3$ .

La respuesta correcta es la **c**.

7.124. La composición volumétrica de la mezcla gaseosa que se obtiene en el siguiente proceso:



- 15,15% de  $S_2$  y 84,85% de  $CS_2$
- 21,01% de  $S_2$  y 78,99% de  $CS_2$
- 84,85% de  $S_2$  y 15,15% de  $CS_2$
- 10,20% de  $S_2$  y 89,80% de  $CS_2$
- 30,15% de  $S_2$  y 69,85% de  $CS_2$

(O.Q.N. Córdoba 2007)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante  $K_p$  es:

$$K_p = \frac{p_{CS_2}}{p_{S_2}}$$

De acuerdo con la ley de *Dalton* de las presiones parciales:

$$p_{\text{CS}_2} = p \cdot y_{\text{CS}_2} \quad p_{\text{S}_2} = p \cdot y_{\text{S}_2}$$

Por tratarse de una mezcla binaria:

$$y_{\text{CS}_2} + y_{\text{S}_2} = 1 \quad \longrightarrow \quad y_{\text{S}_2} = 1 - y_{\text{CS}_2}$$

Sustituyendo en la expresión de  $K_p$ :

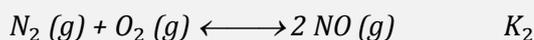
$$K_p = \frac{p \cdot y_{\text{CS}_2}}{p (1 - y_{\text{CS}_2})}$$

$$5,60 = \frac{y_{\text{CS}_2}}{1 - y_{\text{CS}_2}} \quad \longrightarrow \quad y_{\text{CS}_2} = 0,8485$$

La composición de la mezcla expresada en porcentaje en moles es **84,85% de CS<sub>2</sub>** y **15,15% de S<sub>2</sub>**.

La respuesta correcta es la **a**.

7.125. Dadas las constantes de equilibrio de las siguientes reacciones:



¿Cuál será la constante de equilibrio para el proceso?



a)  $K = K_1 + K_2$

b)  $K = K_2 - K_1$

c)  $K = K_2/K_1$

d)  $K = K_1 \cdot K_2$

(O.Q.L. Murcia 2007)

La expresión de las constantes  $K_1$  y  $K_2$  para los equilibrios dados son:

$$K_1 = \frac{[\text{N}_2\text{O}]}{[\text{N}_2][\text{O}_2]^{1/2}} \quad K_2 = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]}$$

La expresión de la constante  $K$  para el equilibrio solicitado es:

$$K = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2\text{O}][\text{O}_2]^{1/2}}$$

Despejando  $[\text{N}_2]$  de las expresiones de  $K_1$  y  $K_2$  e igualando:

$$\left. \begin{array}{l} [\text{N}_2] = \frac{[\text{N}_2\text{O}]}{K_1 [\text{O}_2]^{1/2}} \\ [\text{N}_2] = \frac{[\text{NO}]^2}{K_2 [\text{O}_2]} \end{array} \right\} \longrightarrow \frac{[\text{N}_2\text{O}]}{K_1 [\text{O}_2]^{1/2}} = \frac{[\text{NO}]^2}{K_2 [\text{O}_2]}$$

Simplificando y ordenando se obtiene:

$$K = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2\text{O}][\text{O}_2]^{1/2}} = \frac{K_2}{K_1}$$

La respuesta correcta es la **c**.

7.126. Las formaciones de estalactitas y estalagmitas son depósitos de  $\text{CaCO}_3$  que se originan a partir de bicarbonato de calcio,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , disuelto en agua que se filtra a través de las grietas del terreno. El equilibrio que se establece entre estas dos sustancias es:



de acuerdo con este equilibrio, las mejores condiciones para la formación de estalactitas y estalagmitas se presentan cuando:

- Se evapora  $\text{H}_2\text{O}$ , pero no se desprende  $\text{CO}_2$ .
- Cristaliza el  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .
- Se desprende  $\text{CO}_2$ , pero no se evapora  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Se desprende  $\text{CO}_2$  y se evapora  $\text{H}_2\text{O}$  simultáneamente.

(O.Q.L. Murcia 2007)

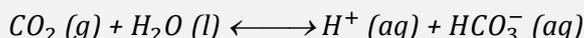
De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

Para que se favorezca el depósito de  $\text{CaCO}_3$  es preciso que el equilibrio se encuentre desplazado hacia la derecha, es decir, que se desprenda  $\text{CO}_2$  y se evapore  $\text{H}_2\text{O}$ .

La respuesta correcta es la **c**.

7.127. El pH de la sangre es crítico. Si el pH cae por debajo de 7,4 resulta lo que se denomina como acidosis. El pH de la sangre se mantiene como consecuencia del siguiente equilibrio:



por tanto se puede reducir la acidosis:

- Introduciendo agua en la sangre desde las células para desplazar el equilibrio a la derecha.
- Adicionando una enzima que catalice esta reacción.
- Introduciendo cloruro de sodio en la sangre para cambiar el pH.
- Forzando una respiración intensa para reducir los niveles de  $\text{CO}_2$  en sangre.

(O.Q.L. Murcia 2007)

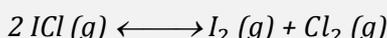
De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

Para reducir el contenido de  $\text{H}^+$  en la sangre y así aumentar el pH es preciso desplazar el equilibrio hacia la izquierda. Si se elimina  $\text{CO}_2$  de la sangre, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en ese sentido para reponer el  $\text{CO}_2$  eliminado.

La respuesta correcta es la **d**.

7.128. Si el equilibrio:



tiene de constante  $4,8 \cdot 10^{-6}$  a  $25^\circ\text{C}$ , eso indica que en la situación de equilibrio:

- Hay mucho menos  $\text{I}_2$  y  $\text{Cl}_2$  que  $\text{ICl}$ .
- Habrà el doble de  $\text{ICl}$  que de  $\text{I}_2$ .
- Las presiones de  $\text{ICl}$ ,  $\text{I}_2$  y  $\text{Cl}_2$  serán las mismas.
- Habrà mucho más  $\text{I}_2$  y  $\text{Cl}_2$  que  $\text{ICl}$ .

(O.Q.L. Murcia 2007)

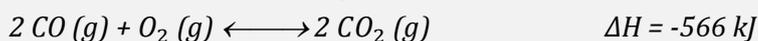
La expresión de la constante de equilibrio de la reacción es:

$$K_c = \frac{[I_2] [Cl_2]}{[ICl]^2}$$

El que el valor de  $K_c = 4,8 \cdot 10^{-6}$  quiere decir que  $[I_2] [Cl_2] \ll [ICl]^2$ .

La respuesta correcta es la **a**.

7.129. Considera la reacción en equilibrio a  $1000^\circ\text{C}$ :



¿Cuál de las siguientes modificaciones conducirá a un aumento de la concentración de  $\text{CO}_2$ ?

- Un descenso del volumen total.
- Un incremento de la temperatura.
- La adición de un catalizador.
- Una disminución de la presión parcial del  $\text{CO} (g)$ .

(O.Q.L. Murcia 2007)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

a) **Verdadero**. Al **disminuir el volumen** total del recipiente a temperatura constante, según la ley de *Boyle* aumenta la presión del sistema. De acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la presión total, es decir, en el sentido el que disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. En este caso como hay menor número de moléculas gaseosas a la derecha de la ecuación, el sistema **se desplaza hacia la formación de  $\text{CO}_2$** .

b) Falso. Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el calor aportado y así descienda la temperatura. Al tratarse de un proceso exotérmico la reacción se desplaza hacia la izquierda, es decir hacia la formación de  $\text{CO}$  y  $\text{O}_2$ .

c) Falso. Un catalizador disminuye la energía de activación tanto de la reacción directa como inversa, por tanto el equilibrio no se modifica.

d) Falso. Si disminuye la presión parcial del  $\text{CO}$ , de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que aumente dicha presión, es decir, hacia la formación de  $\text{CO}$ .

La respuesta correcta es la **a**.

7.130. Si el valor de  $K_c$  para la reacción  $A \rightleftharpoons B$  es 2, y se mezclan 2 moles de A con 2 moles de B, para alcanzar el equilibrio:

- Aumentará el número de moles de A.
- Aumentará el número de moles de B.
- Aumentará tanto el número de moles de A como de B
- No pasará nada, porque ya se está en la situación de equilibrio

(O.Q.L. Murcia 2007)

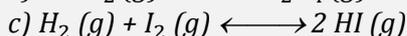
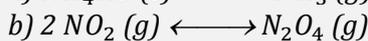
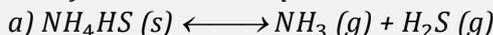
La expresión de la constante de equilibrio de la reacción es:

$$K_c = \frac{[B]}{[A]} = 2$$

El valor de  $K_c = 2$  y se parte de los mismos moles de A y B, entonces  $Q_c = 1$ , y como  $K_c > Q_c$  para que se alcance el equilibrio el sistema debe desplazarse hacia la formación de B, por tanto, en el equilibrio aumenta el número de moles de B y disminuye el número de moles de A.

La respuesta correcta es la **B**.

7.131. ¿En cuál de las siguientes reacciones un aumento de volumen conduce a un aumento de la formación de los productos?



(O.Q.L. Madrid 2007)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

Si se aumenta el volumen del recipiente a temperatura constante, según la ley de *Boyle*, disminuye la presión. De acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que suba la presión, es decir, en el sentido el que aumente el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. Esto ocurre en las reacciones en las que  $\Delta v > 0$ , donde:

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos}$$

a)  $\Delta v = 2 - 0 = 2$ . Se desplaza hacia los productos.

b)  $\Delta v = 1 - 2 = -1$ . Se desplaza hacia los reactivos.

c)  $\Delta v = 2 - 2 = 0$  No afecta al equilibrio.

d)  $\Delta v = 2 - 3 = -1$ . Se desplaza hacia los reactivos.

La respuesta correcta es la **a**.

(Cuestión similar a la propuesta en Madrid 2005).

7.132. Un recipiente contiene agua líquida y vapor a  $100^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ , en equilibrio. Si se mantiene constante la temperatura y se aumenta la presión:

a) Se formará más vapor.

b) Se formará más líquido.

c) No se desplazará el equilibrio.

d) Solidificará el vapor.

(O.Q.L. Castilla y León 2007) (O.Q.L. Castilla y León 2008)

Se trata del equilibrio:



De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

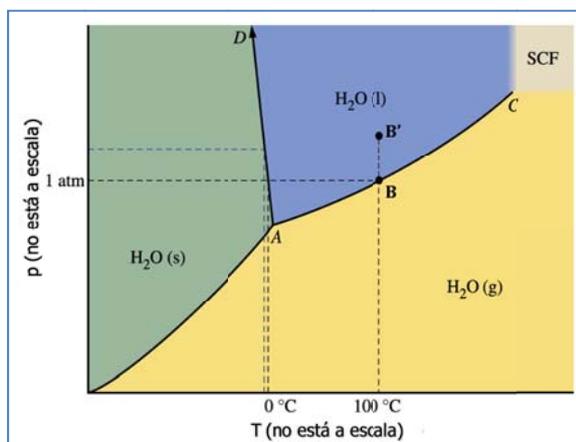
Si se aumenta la presión, disminuye el volumen, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que descienda el volumen. Como el  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  es más denso que el  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  el volumen que ocupa el líquido es menor, por tanto, el sistema se desplaza hacia la formación de más líquido.

También puede verse a partir del diagrama de fases del agua:

En el punto B coexisten  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , al aumentar la presión a temperatura constante, se pasa al punto B' donde solo hay  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ .

La respuesta correcta es la **b**.

(Esta cuestión es muy similar a la propuesta en Murcia 2006).



7.133. Considera los dos equilibrios gaseosos a 25 °C:



¿Cuál de las siguientes relaciones es verdadera?

- a)  $K_2 = K_1$
- b)  $K_2 = (1/K_1)^2$
- c)  $(K_2)^2 = K_1$
- d)  $K_2 = 1/K_1$

(O.Q.L. Castilla y León 2007) (O.Q.L. Asturias 2011)

La expresión de la constante  $K_p$  para ambos equilibrios es:

$$K_1 = \frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2} (p_{\text{O}_2})^{1/2}} \quad K_2 = \frac{(p_{\text{SO}_2})^2 (p_{\text{O}_2})}{(p_{\text{SO}_3})^2}$$

La relación existente entre ambas constantes es:

$$K_2 = \left(\frac{1}{K_1}\right)^2$$

La respuesta correcta es la **b**.

7.134. En la reacción en fase gaseosa



¿Cuál de las siguientes acciones desplazará el equilibrio hacia la formación del producto de reacción?

- a) El aumento de la presión a temperatura constante.
- b) La adición de un catalizador.
- c) El aumento de la temperatura del sistema.
- d) La adición de  $\text{NH}_3$  a temperatura y presión constante.

(O.Q.L. Castilla y León 2007)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) **Verdadero.** Al **aumentar la presión** del recipiente, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema **se desplaza** en el sentido en el que baje la presión, es decir, en el sentido el que disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. En este caso **hacia la formación del producto NH<sub>3</sub>**.

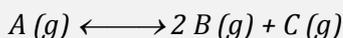
b) Falso. Un catalizador disminuye la energía de activación tanto de la reacción directa como inversa, por tanto el equilibrio no se modifica.

c) Falso. Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier* el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el calor aportado y así baje la temperatura. Al tratarse de un proceso exotérmico la reacción se desplaza hacia la formación de los reactivos.

d) Falso. Si se añade NH<sub>3</sub>, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que consuma esta sustancia, es decir, hacia la formación de los reactivos.

La respuesta correcta es la **a**.

7.135. En un recipiente de 2 L se introducen 0,6 moles de una sustancia gaseosa A. Una vez alcanzado el equilibrio quedan 0,2 moles de A. La constante de equilibrio  $K_c$  para la reacción:



- a) 0,16
- b) 0,32
- c) 1,28
- d) 0,64

(O.Q.L. Castilla y León 2007)

La tabla de moles de la reacción es:

	A	B	C
n <sub>inicial</sub>	0,6	—	—
n <sub>transformado</sub>	x	—	—
n <sub>formado</sub>	—	2x	X
n <sub>equilibrio</sub>	0,6 - x	2x	X

En el equilibrio:

$$0,6 - x = 0,2 \quad \text{se obtiene} \quad x = 0,4 \text{ moles}$$

La expresión de la constante  $K_c$  es:

$$K_c = \frac{[B]^2[C]}{[A]}$$

Sustituyendo

$$K_c = \frac{(2 \cdot 0,4)^2 \cdot 0,4}{\frac{0,2}{2}} = \mathbf{0,32}$$

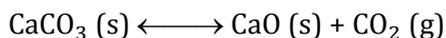
La respuesta correcta es la **b**.

7.136. Indica cuál de los siguientes cambios no afecta a la descomposición térmica del  $\text{CaCO}_3$ .

- a) La elevación de la temperatura.
- b) La disminución de la presión.
- c) La variación de la concentración de  $\text{CO}_2$ .
- d) Un aumento de la cantidad inicial de sustancia.

(O.Q.L. Castilla y León 2007)

La ecuación química correspondiente a la descomposición térmica del  $\text{CaCO}_3$  es:



La constante de equilibrio correspondiente es:

$$K_c = [\text{CO}_2]$$

- a) Falso. De acuerdo con la ley del equilibrio químico, todos los equilibrios se alteran al modificar la temperatura, ya que la constante de equilibrio depende de la temperatura.
- b) Falso. Al disminuir la presión del recipiente, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que suba la presión, es decir, en el sentido en el que aumente el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. En este caso hacia la formación de  $\text{CaCO}_3$ .
- c) Falso. Si se cambia  $[\text{CO}_2]$ , cambia la constante de equilibrio y el sistema se desplaza en el sentido en el que se anule el cambio.
- d) **Verdadero.** Si **se aumenta la cantidad inicial de  $\text{CaCO}_3$** , no cambia el valor de la constante de equilibrio y **el sistema permanece inalterado.**

La respuesta correcta es la **d**.

7.137. Al aumentar la presión, el equilibrio:



se desplaza:

- a) Hacia la derecha.
- b) Hacia la izquierda.
- c) No influye la presión.
- d) Depende de la cantidad inicial de  $\text{Fe} (\text{s})$ .

(O.Q.L. La Rioja 2007)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante  $K_p$  es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{H}_2})^4}{(p_{\text{H}_2\text{O}})^4} = \frac{(p \cdot y_{\text{H}_2})^4}{(p \cdot y_{\text{H}_2\text{O}})^4} = \frac{(y_{\text{H}_2})^4}{(y_{\text{H}_2\text{O}})^4}$$

Este tipo de equilibrios en los que existe el mismo número de moles de gas en productos que en reactivos no está afectado ni por variaciones de presión ni de volumen.

La respuesta correcta es la **c**.

(Cuestión muy parecida a la propuesta en Navacerrada 1996).

7.138. Para el equilibrio:



a determinada temperatura, se cumple que:

- a)  $K_c = K_p$
- b)  $K_p = K_c (RT)^2$
- c)  $K_p = 4 K_c (RT)^2$
- d)  $K_c = K_p (RT)^2$

(O. Q.L. La Rioja 2007) (O. Q.L. La Rioja 2008)

La relación entre las constantes  $K_c$  y  $K_p$  viene dada por la expresión:

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

siendo

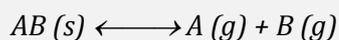
$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 2 - 0 = 2$$

Por tanto:

$$K_c = K_p (RT)^{-2} \quad \text{o bien} \quad K_p = K_c (RT)^2$$

La respuesta correcta es la **b**.

7.139. En el sistema en equilibrio:



Si se dobla la concentración de A, la concentración de B en el equilibrio es siempre:

- a)  $\frac{1}{4}$  de su valor original.
- b)  $\frac{1}{3}$  de su valor original.
- c)  $\frac{1}{2}$  de su valor original.
- d) Un valor distinto de los anteriores.

(O. Q.L. Asturias 2007)

La constante de equilibrio correspondiente es:

$$K_c = [\text{A}] [\text{B}]$$

Si el nuevo valor de [A] es:

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

para que se mantenga el valor de  $K_c$  es preciso que:

$$[\text{B}] = \frac{[\text{B}_0]}{2}$$

La respuesta correcta es la **c**.

7.140. ¿Qué se verifica para la reacción:



con  $K_c = 4 \cdot 10^{-18}$  a  $250^\circ\text{C}$  y  $K_c = 3 \cdot 10^{-3}$  a  $1500^\circ\text{C}$ , si se empieza con 1 mol de  $\text{Br}_2$  en un recipiente de 1 L?

- a) Si se alcanza el equilibrio a  $250^\circ\text{C}$  habrá cantidades iguales de  $\text{Br}_2$  y Br.
- b) Si se alcanza el equilibrio a  $250^\circ\text{C}$  habrá fundamentalmente átomos de Br.
- c) Si se alcanza el equilibrio a  $1500^\circ\text{C}$  habrá casi exclusivamente  $\text{Br}_2$ .
- d) Si se alcanza el equilibrio a  $1500^\circ\text{C}$  habrá cantidades apreciables de  $\text{Br}_2$  y Br.

(O. Q.L. Asturias 2007)

a-b) Falso. Como la constante de equilibrio a 250°C es muy pequeña quiere decir que en el equilibrio existirá casi todo Br<sub>2</sub>.

c) **Verdadero**. Resolviendo el equilibrio planteado cuando se introduce 1 mol de Br<sub>2</sub> en un recipiente de 1 L:

$$K_c = \frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]}$$

$$3 \cdot 10^{-3} = \frac{(2x)^2}{1-x} \quad \longrightarrow \quad x = 0,027 \text{ mol Br} \quad \longrightarrow \quad (1-x) = 0,973 \text{ mol Br}_2$$

Lo cual quiere decir que en el equilibrio existirá casi todo Br<sub>2</sub>.

d) Falso. Como se ha visto en el apartado anterior, la cantidad de Br es mucho menor que la de Br<sub>2</sub>.

La respuesta correcta es la **c**.

7.141. La siguiente afirmación: "la constante de equilibrio de una reacción exotérmica disminuye cuando aumenta la temperatura".

- a) Es cierta solo para reacciones espontáneas.
- b) Es cierta siempre.
- c) Es cierta solo para reacciones no espontáneas.
- d) Es cierta solo para reacciones en fase gaseosa.

(O.Q.L. Asturias 2007)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, si se aumenta la temperatura en una reacción exotérmica, el sistema se desplaza hacia los reactivos para que de esa forma se consuma calor y así descienda la temperatura.

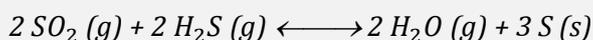
Como la constante de equilibrio

$$K_c = \frac{[\text{productos}]}{[\text{reactivos}]}$$

Si [reactivos] aumenta y [productos] disminuye, el valor de K<sub>c</sub> disminuye.

La respuesta correcta es la **b**.

7.142. Para siguiente reacción:



la relación entre las constantes K<sub>c</sub> y K<sub>p</sub> es:

- a) K<sub>p</sub> = K<sub>c</sub> RT
- b) K<sub>c</sub> = K<sub>p</sub> (RT)<sup>-2</sup>
- c) K<sub>p</sub> = K<sub>c</sub> (RT)<sup>2</sup>
- d) K<sub>p</sub> = K<sub>c</sub> (RT)<sup>-1</sup>

(O.Q.L. Madrid 2008)

La relación entre las constantes K<sub>c</sub> y K<sub>p</sub> viene dada por la expresión:

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

siendo

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 2 - 3 = -1$$

Sustituyendo:

$$K_p = K_c(RT)^{-1}$$

La respuesta correcta es la **d**.

7.143. Sabiendo que la variación de energía de Gibbs estándar de formación,  $\Delta_f G^\circ$ , del HI (g) es  $1,70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , la constante de equilibrio para la disociación del HI (g) en sus elementos a 298 K será:

- a) 0,205
- b) 0,502
- c) 0,686
- d) 1,99

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

(O.Q.L. Madrid 2008)

La relación entre la constante de equilibrio  $K_p$  y la variación de energía de Gibbs  $\Delta G^\circ$  viene dada por la expresión:

$$K_p = \exp(-\Delta G^\circ/RT)$$

Sustituyendo:

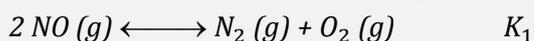
$$K_p = \exp\left[-\frac{1,70}{8,314\cdot 10^{-3} \cdot 298}\right] = 0,504$$

Obtenido el valor de  $K_p$  de la reacción de formación del HI (g), el valor de la constante para la reacción de disociación del HI (g) será el inverso:

$$K_p = \frac{1}{0,504} = \mathbf{1,99}$$

La respuesta correcta es la **d**.

7.144. Sabiendo que las constantes de equilibrio de las siguientes reacciones son  $K_1$  y  $K_2$

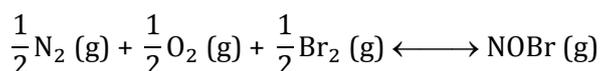


La constante de equilibrio para la formación de un mol de NOBr (g) a partir de sus elementos en estado gaseoso se puede expresar por

- a)  $K_2 - K_1$
- b)  $K_2 / K_1$
- c)  $K_2 + K_1$
- d)  $K_1 / K_2$

(O.Q.L. Madrid 2008)

La reacción correspondiente a la formación del NOBr (g) a partir de sus elementos es:



La expresión de la constante  $K_p$  de la reacción problema es:

$$K_p = \frac{P_{\text{NOBr}}}{(P_{\text{N}_2})^{1/2} (P_{\text{O}_2})^{1/2} (P_{\text{Br}_2})^{1/2}}$$

Las expresiones de las constantes de equilibrio de las reacciones dadas son:

$$K_1 = \frac{p_{N_2} \cdot p_{O_2}}{(p_{NO})^2} \qquad K_2 = \frac{(p_{NOBr})^2}{(p_{NO})^2 p_{Br_2}}$$

Como se observa, el valor de  $p_{NO}$  no aparece en la expresión de la  $K_p$  a calcular, por tanto despejando dicho valor en las expresiones anteriores e igualando se obtiene:

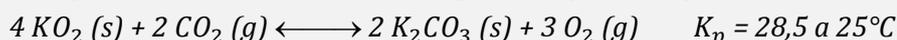
$$\left. \begin{array}{l} (p_{NO})^2 = \frac{p_{N_2} \cdot p_{O_2}}{K_1} \\ (p_{NO})^2 = \frac{(p_{NOBr})^2}{K_2 p_{Br_2}} \end{array} \right\} \longrightarrow \frac{K_2}{K_1} = \frac{(p_{NOBr})^2}{p_{N_2} \cdot p_{O_2} \cdot p_{Br_2}}$$

Sacando raíz cuadrada se obtiene el valor de la constante  $K_p$ :

$$K_p = \frac{p_{NOBr}}{(p_{N_2})^{1/2} (p_{O_2})^{1/2} (p_{Br_2})^{1/2}} = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}}$$

Como se observa, la respuesta obtenida no coincide con ninguna de las propuestas.

7.145. La siguiente reacción se utiliza en algunos dispositivos para la obtención de  $O_2$ :



Se añade una cierta cantidad de  $CO_2 (g)$  y  $KO_2 (s)$  a un matraz en el que se ha hecho previamente el vacío y se deja que se establezca el equilibrio. Si la presión parcial del  $CO_2$  en el equilibrio es 0,050 atm, la presión parcial del  $O_2$  es:

- a) 0,74 atm
- b) 0,41 atm
- c) 0,37 atm
- d) 1,2 atm

(O.Q.L. Madrid 2008) (O.Q.L. Asturias 2011)

La expresión de la constante  $K_p$  de la reacción es:

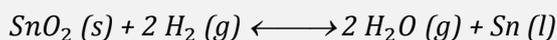
$$K_p = \frac{(p_{O_2})^3}{(p_{CO_2})^2}$$

Sustituyendo:

$$28,5 = \frac{(p_{O_2})^3}{(0,05)^2} \longrightarrow p_{O_2} = \mathbf{0,41 \text{ atm}}$$

La respuesta correcta es la **b**.

7.146. Para la reacción:



con  $K_p$  a 900 K es 1,5 y a 1100 K es 10. Para conseguir una reducción más eficiente del  $SnO_2 (s)$  deberán emplearse:

- a) Temperaturas elevadas.
- b) Altas presiones.
- c) Temperaturas bajas.
- d) Bajas presiones.

(O.Q.L. Asturias 2008) (O.Q.L. Cádiz 2009)

a) y c) Para determinar si la reacción es exotérmica o endotérmica a partir del valor de la constante de equilibrio, se aplica la ecuación de *van't Hoff* que relaciona dichas constantes de equilibrio con la temperatura:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad \longrightarrow \quad \Delta H^\circ = R \frac{\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}}}{\left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]}$$

En este caso la constante de equilibrio aumenta al aumentar la temperatura. Por tanto se cumple que:

$$\text{Si} \begin{cases} T_2 > T_1 \longrightarrow \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] > 0 \\ K_{p_2} > K_{p_1} \longrightarrow \ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} > 0 \end{cases} \longrightarrow \Delta H^\circ = R \frac{(> 0)}{(> 0)} > 0$$

Como se observa, tanto el numerador como el denominador tienen el mismo signo, por lo tanto,  $\Delta H^\circ > 0$ , **proceso endotérmico**.

**Si se aumenta la temperatura**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema evolucionará de forma que se produzca un descenso de la temperatura, es decir en el sentido en el que se consuma calor. Al tratarse de una reacción endotérmica (se absorbe calor), **el sistema se desplaza hacia la formación de Sn (I)**.

- Propuesta a): **es verdadero** que las temperaturas elevadas consigan una reducción más eficiente del SnO<sub>2</sub>.
- Propuesta c): **es falso** que las temperaturas bajas consigan una reducción más eficiente del SnO<sub>2</sub>.

b) y d) Teniendo en cuenta que se trata de un equilibrio heterogéneo, la expresión de la constante de equilibrio, K<sub>p</sub>, es:

$$K_p = \frac{(p_{H_2O})^2}{(p_{H_2})^2} = \frac{(p \cdot y_{H_2O})^2}{(p \cdot y_{H_2})^2} = \frac{(y_{H_2O})^2}{(y_{H_2})^2}$$

Como se observa, la constante **K<sub>p</sub> no depende del valor de la presión**.

La expresión que relaciona K<sub>c</sub> y K<sub>p</sub>:

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

donde:

$$\Delta v = \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \text{coef. esteq. reactivos gaseosos}$$

Desde el punto de vista del principio de *Le Châtelier*, en este caso se tiene que  $\Delta v = 0$ , lo que quiere decir que se trata de un **equilibrio** en el que **no afectan las variaciones de la presión y de volumen**.

- Propuesta b): **es falso** que las presiones elevadas consigan una reducción más eficiente del SnO<sub>2</sub>.
- Propuesta d): **es falso** que las presiones bajas consigan una reducción más eficiente del SnO<sub>2</sub>.

La respuesta correcta es la **a**.

7.147. Alcanzado un equilibrio químico, se añaden reactivos, sin variar la temperatura. ¿Qué le sucederá a  $K_c$ ?

- a) Aumentará
- b) Disminuirá
- c) No variará
- d) Dependerá de la cantidad de reactivos añadidos.

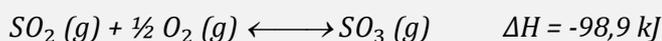
(O.Q.L. Asturias 2008)

Una vez que un sistema alcanza el equilibrio la temperatura se mantiene constante.

Si se añaden reactivos sin variar la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza hacia la formación de productos para consumir los reactivos añadidos pero manteniendo el valor de la constante de equilibrio  $K_c$ .

La respuesta correcta es la **c**.

7.148. El dióxido de azufre, reacciona con el oxígeno y forma trióxido de azufre, según la reacción:



¿Cuáles de las siguientes afirmaciones son ciertas?

1. Al disminuir la presión se elevará la concentración de  $\text{SO}_3$ .
2. El rendimiento de este proceso disminuye al elevar la temperatura.
3. Para aumentar la concentración de  $\text{SO}_3$  se tiene que efectuar la reacción en presencia de un catalizador.
4. Si se deja expandir la mezcla en equilibrio, disminuirá la concentración de  $\text{SO}_3$  en el medio.

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

(O.Q.L. Asturias 2008)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

1. Falso. Al disminuir la presión, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que aumente la presión, es decir, en el sentido en el que aumente el número de moléculas gaseosas en el equilibrio. Como todas las especies son gaseosas y hay más gas en los reactivos, el sistema se desplaza en ese sentido por lo que no aumenta la concentración de  $\text{SO}_3$ .

2. **Verdadero**. Al elevar la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la temperatura gastando el calor aportado. Como se trata de un proceso exotérmico el sistema se desplaza hacia la formación de los reactivos con lo que disminuye el rendimiento del proceso.

3. Falso. La adición de un catalizador aumenta la velocidad de la reacción directa e inversa por lo que no aumenta la concentración de  $\text{SO}_3$ .

4. **Verdadero**. Si el sistema se expande a temperatura constante, de acuerdo con la ley de *Boyle* disminuye la presión. De acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se

desplaza en el sentido en el que aumente la presión, es decir, en el sentido en el que aumente el número de moléculas gaseosas en el equilibrio. Como todas las especies son gaseosas y hay más gas en los reactivos, el sistema se desplaza en ese sentido por lo que disminuye la concentración de  $\text{SO}_3$ .

La respuesta correcta es la **c**.

7.149. La siguiente reacción transcurre a  $150^\circ\text{C}$ :



¿Cuál debe ser el volumen de la vasija en la que se realiza para que estén en equilibrio un mol de  $\text{N}_2\text{O}_4$  con dos moles de  $\text{NO}_2$ ?

- a) 1,60 L
- b) 1,25 L
- c) 0,80 L
- d) 0,625 L

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2008)

La expresión de la constante  $K_c$  de la reacción es:

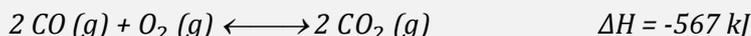
$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{\left(\frac{n_{\text{NO}_2}}{V}\right)^2}{\frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{V}} = \frac{(n_{\text{NO}_2})^2}{n_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot V}$$

Sustituyendo:

$$3,2 = \frac{(2)^2}{1 \cdot V} \quad \longrightarrow \quad V = 1,25 \text{ L}$$

La respuesta correcta es la **b**.

7.150. Suponiendo que se alcanza el equilibrio del proceso:



¿Cómo se podría obtener un mayor rendimiento de  $\text{CO}_2$ ?

- a) Bajando la temperatura y la presión.
- b) Elevando la temperatura y la presión.
- c) Elevando la temperatura y bajando la presión.
- d) Bajando la temperatura y elevando la presión.

(O.Q.L. Castilla y León 2008)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

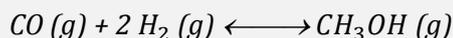
*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

Si se **baja la temperatura**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema evolucionará de forma que se produzca un aumento de la temperatura, es decir en el sentido en el que se produzca calor. Al tratarse de una reacción exotérmica (se desprende calor), el sistema se desplaza **hacia la formación de  $\text{CO}_2$  (g)**.

Si se **aumenta la presión**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la presión, es decir, en el sentido en el que disminuya el número de moléculas gaseosas en el equilibrio. Como todas las especies son gaseosas y hay menos gas en los productos, el sistema se desplaza **hacia la formación de  $\text{CO}_2$  (g)**.

La respuesta correcta es la **d**.

7.151. Considerando la reacción de equilibrio:



Si se comprime el sistema hasta un volumen menor, el equilibrio se desplazará:

- a) Hacia la derecha.
- b) Hacia la izquierda.
- c) No influye.
- d) Depende de la presión total.

(O.Q.L. La Rioja 2008)

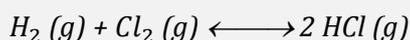
De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

Si se **incrementa la presión**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baja la presión, es decir, en el sentido en el que disminuya el número de moléculas gaseosas en el equilibrio. Como todas las especies son gaseosas y hay menos gas en los productos, el sistema se desplaza **hacia la formación de CH<sub>3</sub>OH (g)**, es decir, hacia la **derecha**.

La respuesta correcta es la **a**.

7.152. Considerando el equilibrio:



¿Cuál de las siguientes afirmaciones es válida?

- a) Cuando la reacción alcanza el equilibrio, no se produce ninguna reacción más.
- b) A cualquier temperatura, cuando se establece el equilibrio, el número de moles de los reactivos es igual que el número de moles de los productos.
- c) Cuando se establece el equilibrio, la concentración de cada sustancia en el sistema es constante con el tiempo.
- d) Cuando se establece el equilibrio, la velocidad de reacción es cero.

(O.Q.L. La Rioja 2008)

a-d) Falso. El equilibrio es cinético, lo cual quiere decir que la reacción transcurre en ambos sentidos con la misma velocidad.

b) Falso. Cuando se alcanza el equilibrio, el número de moles de las diferentes especies no tiene por qué ser el mismo.

c) **Verdadero**. Cuando se alcanza el equilibrio, el número de moles de las diferentes especies se mantiene constante con el tiempo y su relación proporciona la constante de equilibrio  $K_c$ :

$$K_c = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{H}_2] [\text{Cl}_2]}$$

La respuesta correcta es la **c**.

7.153. ¿En cuál de las siguientes reacciones un aumento de volumen de reacción favorece la formación de productos?

- a)  $2 \text{NO} (g) + \text{O}_2 (g) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (g)$   
 b)  $\text{CS}_2 (g) + 4 \text{H}_2 (g) \rightleftharpoons \text{CH}_4 (g) + 2 \text{H}_2\text{S} (g)$   
 c)  $\text{CO} (g) + \text{H}_2\text{O} (g) \rightleftharpoons \text{CO}_2 (g) + \text{H}_2 (g)$   
 d)  $4 \text{NH}_3 (g) + 5 \text{O}_2 (g) \rightleftharpoons 4 \text{NO} (g) + 6 \text{H}_2\text{O} (g)$   
 e)  $\text{SO}_2 (g) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (g) \rightleftharpoons \text{SO}_3 (g)$

(O.Q.N. Ávila 2009)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

Si se aumenta el volumen del recipiente a temperatura constante, según la ley de *Boyle*, disminuye la presión. De acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que suba la presión, es decir, en el sentido el que aumente el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. Esto ocurre en las reacciones en las que  $\Delta v > 0$ , donde:

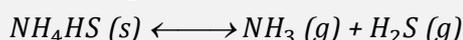
$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos}$$

- a)  $\Delta v = 2 - 3 = -1$ . Se desplaza hacia los reactivos  
 b)  $\Delta v = 3 - 5 = -2$ . Se desplaza hacia los reactivos  
 c)  $\Delta v = 2 - 2 = 0$ . No afecta al equilibrio  
 d)  $\Delta v = 10 - 9 = 1$ . Se desplaza hacia los productos  
 e)  $\Delta v = 1 - 1,5 = -0,5$ . Se desplaza hacia los reactivos

La respuesta correcta es la **d**.

(Cuestión similar a la propuesta en Madrid 2007).

7.154. Para la siguiente reacción



¿Cuál es el efecto de la adición de  $\text{NH}_4\text{HS} (s)$  sobre la posición de equilibrio?

- a) La reacción se desplaza hacia la derecha.  
 b) La reacción se desplaza hacia la izquierda.  
 c) No hay ningún cambio.  
 d) El valor de  $K_p$  aumenta.  
 e) Se necesitan datos termodinámicos de la reacción.

(O.Q.N. Ávila 2009)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante  $K_p$  es:

$$K_p = p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{H}_2\text{S}}$$

Como se observa, la especie  $\text{NH}_4\text{HS}$  no aparece en la expresión de la constante por tratarse de una sustancia sólida. Esto quiere decir que la adición de esta sustancia al equilibrio **no produce ningún cambio** en el mismo.

La respuesta correcta es la **c**.

7.155. Se prepara una disolución con  $[Ag^+] = [Fe^{2+}] = 0,050 M$  y  $[Fe^{3+}] = 0,150 M$ . Sabiendo que la constante de equilibrio para la siguiente reacción es  $K_c = 2,98$



Se puede afirmar que:

- Se producirá una reacción de izquierda a derecha.
- Se producirá una reacción de derecha a izquierda.
- La reacción se encuentra en equilibrio.
- No se puede predecir el sentido de la reacción.
- Estos reactivos no pueden reaccionar.

(O.Q.N. Ávila 2009)

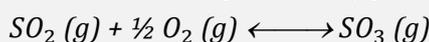
El valor de  $Q_c$  se calcula con las concentraciones antes de alcanzarse el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[Fe^{3+}]}{[Ag^+][Fe^{2+}]} = \frac{(0,150)}{(0,050)^2} = 60$$

Como se observa,  $Q_c > K_c$ , y para que se alcance el equilibrio  $Q_c$  debe hacerse menor hasta igualarse a  $K_c$ . Para ello debe disminuir el numerador y aumentar el denominador, por lo que la **reacción** tiene lugar de **derecha a izquierda**, suponiendo que existe cantidad suficiente de  $Ag(s)$ .

La respuesta correcta es la **b**.

7.156. La constante de equilibrio,  $K_c$ , para la siguiente reacción es 56 a 900 K:



El valor de  $K_c$  a la misma temperatura para la reacción



- $1,79 \cdot 10^{-2}$
- $3,19 \cdot 10^{-4}$
- $7,16 \cdot 10^{-2}$
- $8,93 \cdot 10^{-3}$
- $3,14 \cdot 10^3$

(O.Q.N. Ávila 2009)

La expresión de la constante  $K_c$  para el equilibrio cuya constante es conocida es:

$$K_c = \frac{[SO_3]}{[SO_2][O_2]^{1/2}} = 56$$

La expresión de la constante  $K_c$  para el equilibrio cuya constante se desea conocer es:

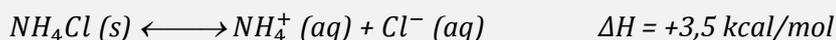
$$K_c' = \frac{[SO_2]^2 [O_2]}{[SO_3]^2}$$

La relación entre ambas constantes de equilibrio es:

$$K_c' = \frac{1}{(K_c)^2} = \frac{1}{(56)^2} = 3,19 \cdot 10^{-4}$$

La respuesta correcta es la **b**.

7.157. Dado el sistema en equilibrio a 25°C:



¿Cuál de los siguientes cambios desplazará el equilibrio hacia la derecha?

- Descenso de la temperatura a 15°C.
- Aumento de la temperatura a 35°C.
- Adición de NaCl sólido a la mezcla en equilibrio.
- Adición de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  a la mezcla en equilibrio.

(O.Q.L. Murcia 2009)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

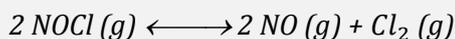
a) Falso. Si se disminuye la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier* el sistema se desplaza en el sentido en el que se produzca calor y, por tanto, aumente la temperatura del sistema. Como se trata de un proceso endotérmico, el sistema se desplaza hacia la izquierda formando  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

b) **Verdadero**. Si **se aumenta la temperatura**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier* el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y, por tanto, disminuya la temperatura del sistema. Como se trata de un proceso **endotérmico**, el sistema se desplaza **hacia la derecha** formando los iones.

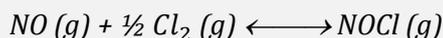
c-d) Falso. Si se añaden NaCl o  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , se añaden, respectivamente, los iones  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{Cl}^-$ , por tanto, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuman dichos iones, es decir, hacia la izquierda formando  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

La respuesta correcta es la **b**.

7.158. A 350°C,  $K_c = 0,12 \text{ mol/L}$  para:



El valor de  $K_c$  a la misma temperatura para la reacción:



- 0,12 mol/L
- 0,6 mol/L
- $2,88 (\text{L/mol})^{1/2}$
- 1,66 mol/L

(O.Q.L. Murcia 2009)

La expresión de la constante  $K_c$  para el equilibrio cuya constante es conocida es:

$$K_c = \frac{[\text{Cl}_2] [\text{NO}]^2}{[\text{NOCl}]^2} = 0,12$$

La expresión de la constante  $K_c$  para el equilibrio cuya constante se desea conocer es:

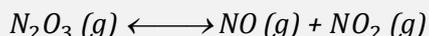
$$K_c' = \frac{[\text{NOCl}]}{[\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{NO}]}$$

La relación entre ambas constantes de equilibrio es:

$$K_c' = \sqrt{\frac{1}{K_c}} \longrightarrow K_c' = \sqrt{\frac{1}{0,12}} = 2,88$$

La respuesta correcta es la **c**.

7.159. En un recipiente cerrado se encuentra el siguiente equilibrio:



Qué ocurrirá sobre el equilibrio cuando:

1) Se disminuye el volumen

2) Se retira parte del NO (g)

a) El equilibrio se desplaza hacia la derecha en los dos casos.

b) El equilibrio se desplaza hacia la derecha en el 1) y hacia la izquierda en el 2).

c) El equilibrio se desplaza hacia la izquierda en el 1) y hacia la derecha en el 2).

d) En el caso 1) el equilibrio no se desplaza y en el 2) se desplaza hacia la izquierda.

(O.Q.L. Madrid 2009) (O.Q.L. Castilla y León 2010)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

1) Si se disminuye el volumen del recipiente a temperatura constante, según la ley de *Boyle*, aumenta la presión. De acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la presión, es decir, en el sentido el que disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso, **hacia la izquierda**.

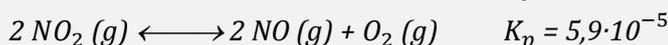
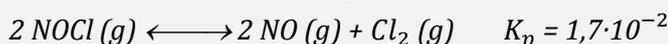
2) Si se extrae NO, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se produzca esta sustancia, es decir, **hacia la derecha**.

La respuesta correcta es la **c**.

7.160. Determina el valor de la constante de equilibrio de la reacción:



A partir de las constantes de las siguientes reacciones:



a)  $1,0 \cdot 10^{-6}$

b)  $1,0 \cdot 10^{-3}$

c)  $3,5 \cdot 10^{-3}$

d)  $2,9 \cdot 10^2$

(O.Q.L. La Rioja 2009)

La expresión de la constante  $K_p$  de la reacción problema es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2 \cdot p_{\text{Cl}_2}}{(p_{\text{NOCl}})^2 \cdot p_{\text{O}_2}}$$

La expresión de la constante  $K_p$  de las reacciones dadas es:

$$K_{p_1} = \frac{(p_{\text{NO}})^2 \cdot p_{\text{Cl}_2}}{(p_{\text{NOCl}})^2} = 1,7 \cdot 10^{-2}$$

$$K_{p_2} = \frac{(p_{\text{NO}})^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{(p_{\text{NO}_2})^2} = 5,9 \cdot 10^{-5}$$

Como se observa, el valor de  $p_{\text{NO}}$  no aparece en la expresión de la  $K_p$  a calcular, por tanto despejando dicho valor en las ecuaciones anteriores e igualando se obtiene:

$$\left. \begin{aligned} (p_{\text{NO}})^2 &= K_{p_1} \frac{(p_{\text{NOCl}})^2}{p_{\text{Cl}_2}} \\ (p_{\text{NO}})^2 &= K_{p_2} \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{O}_2}} \end{aligned} \right\} \longrightarrow \frac{K_{p_1}}{K_{p_2}} = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2 \cdot p_{\text{Cl}_2}}{(p_{\text{NOCl}})^2 \cdot p_{\text{O}_2}}$$

Sustituyendo los valores de las constantes  $K_{p_1}$  y  $K_{p_2}$  se obtiene el valor de la constante  $K_p$ :

$$K_p = \frac{K_{p_1}}{K_{p_2}} = \frac{1,7 \cdot 10^{-2}}{5,9 \cdot 10^{-5}} = 2,9 \cdot 10^2$$

La respuesta correcta es la **d**.

(Cuestión similar a la propuesta en Madrid 2008).

7.161. Si  $\Delta G^\circ$  para una reacción a  $25^\circ\text{C}$  es  $30,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . ¿Cuál es el valor de  $K$ ?

a)  $2,2 \cdot 10^5$   
 b) 1,1  
 c) 0,86  
 d)  $4,5 \cdot 10^{-6}$

(Dato.  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

*(O.Q.L. La Rioja 2009)*

La expresión que relaciona  $K_p$  con  $\Delta G$  es:

$$K_p = \exp \left[ \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \right]$$

sustituyendo:

$$K_p = \exp \left[ \frac{30,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (25+273) \text{ K}} \right] = 2,2 \cdot 10^5$$

La respuesta correcta es la **a**.

7.162 ¿Cuál es la expresión de  $K_c$  a  $250^\circ\text{C}$  para esta reacción?

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

a)  $K_c = K_p / RT$   
 b)  $K_c = K_p / (RT)^2$   
 c)  $K_c = K_p (RT)^2$   
 d)  $K_c = K_p RT$

*(O.Q.L. La Rioja 2009)*

La relación entre las constantes  $K_c$  y  $K_p$  viene dada por la expresión:

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

siendo

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gas} = 4 - 2 = 2$$

Por tanto:

$$K_c = K_p / (RT)^2$$

La respuesta correcta es la **b**.

7.163. En un recipiente de 5,00 L se introducen 0,284 mol de  $N_2O_4$  (g) a  $50^\circ C$ , el cual se descompone en  $NO_2$ . Al llegar al equilibrio la presión es de 2,00 atm. Calcular el grado de disociación a esa temperatura.

a) 0,329

b) 0,567

c) 0,123

d) 0,673

(Dato.  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

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

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	$N_2O_4$	$NO_2$
$n_{\text{inicial}}$	0,284	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—
$n_{\text{formado}}$	—	2x
$n_{\text{equilibrio}}$	0,284 - x	2x
$n_{\text{total}}$	$(0,284 - x) + 2x = 0,284 + x$	

Considerando comportamiento ideal, el número total de moles en el equilibrio es:

$$n_t = \frac{pV}{RT}$$

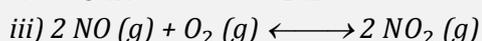
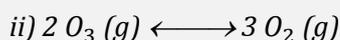
$$(0,284+x) = \frac{2 \text{ atm}\cdot 5,00 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (50+273) \text{ K}} \quad \longrightarrow \quad x = 0,093 \text{ mol}$$

El grado de disociación del  $N_2O_4$  es:

$$\alpha = \frac{\text{moles disociados}}{\text{moles iniciales}} = \frac{0,093 \text{ mol}}{0,284 \text{ mol}} = \mathbf{0,329}$$

La respuesta correcta es la **a**.

7.164. En los siguientes casos:



señalar cuando un aumento de presión favorece a los reactivos y cuando a los productos.

a) i-reactivos, ii-productos, iii-productos

b) i-reactivos, ii-reactivos, iii-reactivos

c) i-productos, ii-reactivos, iii-productos

d) i-reactivos, ii-reactivos, iii-productos

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

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

Si se aumenta la presión el sistema se desplaza en el sentido en el que la presión disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas.

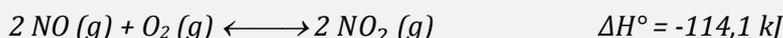
i) Se desplaza hacia la formación de  $\text{Cl}_2$  (1 mol  $\longleftrightarrow$  2 mol): **reactivos**.

ii) Se desplaza hacia la formación de  $\text{O}_3$  (2 mol  $\longleftrightarrow$  3 mol): **reactivos**.

i) Se desplaza hacia la formación de  $\text{NO}_2$  (3 mol  $\longleftrightarrow$  2 mol): **productos**.

La respuesta correcta es la **d**.

7.165. Para la siguiente reacción:



¿Cuál de los siguientes cambios conduce a un aumento de  $\text{NO}_2$  en el equilibrio?

- a) Aumento de la temperatura.
- b) Aumento de la presión.
- c) Aumento del volumen.
- d) Adición de  $\text{N}_2$  a volumen constante.
- e) Ninguno de los cambios anteriores.

(O.Q.N. Sevilla 2010)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

a) Falso. Si se aumenta la temperatura, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume calor y, por tanto, disminuya la temperatura del sistema. Como se trata de un proceso exotérmico, el sistema se desplaza hacia la formación de  $\text{NO}$ .

b) **Verdadero**. Si **se aumenta la presión** el sistema se desplaza en el sentido en el que la presión disminuya, es decir, **hacia donde se formen menos moles de gas**, en este caso  $\text{NO}_2$ .

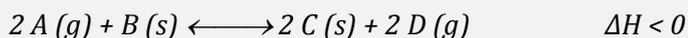
c) Falso. Si se aumenta el volumen a temperatura constante, de acuerdo con la ley de *Boyle* disminuye la presión. Si se disminuye la presión el sistema se desplaza en el sentido en el que la presión aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso  $\text{NO}$ .

d) Falso. Si se añade  $\text{N}_2$  (un inerte) a  $V$  constante, el resultado es un aumento de la presión, pero manteniéndose constantes las presiones parciales de los componentes del equilibrio, lo que hace que no cambie  $K_p$ , por tanto, la adición del inerte en estas condiciones no produce ningún desplazamiento del equilibrio.

e) Falso. La propuesta carece de sentido.

La respuesta correcta es la **b**.

7.166. En un recipiente hermético se tiene el siguiente sistema en equilibrio:



- a) Si se aumenta la presión el equilibrio se desplaza hacia la derecha.
- b) Si se añade un catalizador se desplaza hacia la izquierda.
- c) Si se aumenta la concentración de  $\text{B}$  se desplaza hacia la derecha.
- d) Si se aumenta la temperatura se desplaza hacia la izquierda.

(O.Q.L. Murcia 2010)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

- a) Falso. Si se aumenta la presión, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la presión total, es decir, en el sentido el que disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. En este caso, hay el mismo número de moléculas gaseosas en ambos miembros de la reacción, por tanto el equilibrio el equilibrio no se modifica.
- b) Falso. Un catalizador disminuye la energía de activación tanto de la reacción directa como inversa, por tanto el equilibrio no se modifica.
- c) Falso. Como se trata de un equilibrio heterógeno los sólidos no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio, por tanto, el aumento de la cantidad de B no modifica el equilibrio.
- d) **Verdadero**. Si **se aumenta la temperatura**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el calor aportado y así descienda la temperatura. Al tratarse de un proceso **exotérmico** la reacción se desplaza **hacia la izquierda**, es decir hacia la formación de A y B.

La respuesta correcta es la **d**.

7.167. Para una reacción en la que  $Q_c > K_c$ , se puede afirmar que:

- a) Se encuentra en equilibrio.  
 b) Se desplaza hacia la izquierda.  
 c) Se desplaza hacia la derecha.  
 d) Es exotérmica.

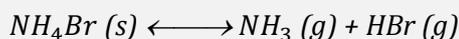
(O.Q.L. Madrid 2010)

El valor de  $Q_c$  se calcula con las concentraciones antes de alcanzarse el equilibrio.

Si  $Q_c > K_c$  para que se alcance el equilibrio  $Q_c$  debe hacerse menor hasta igualarse a  $K_c$ . Para ello debe disminuir el numerador y aumentar el denominador, por lo que la **reacción** tiene lugar de **derecha a izquierda**.

La respuesta correcta es la **b**.

7.168. Si en el sistema equilibrio



se aumenta el volumen de reacción al doble:

- a) El valor de  $K_c$  se duplica.  
 b) Se produce un aumento de la temperatura.  
 c) El equilibrio se desplaza hacia la derecha.  
 d) El equilibrio permanece inalterado porque hay una fase sólida.

(O.Q.L. Madrid 2010)

a) Falso.  $K_c$  permanece constante mientras no cambie la temperatura.

b) Falso. Es imposible determinar sin conocer el valor de  $\Delta H$ .

c) **Verdadero**. Si **se aumenta el volumen** a temperatura constante, de acuerdo con la ley de *Boyle* disminuye la presión. Si baja la presión, el sistema se desplaza en el sentido en el que la presión aumente, es decir, **hacia** donde se formen más moles de gas, en este caso hacia **la derecha**.

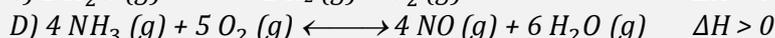
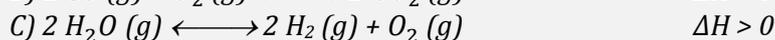
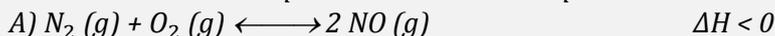
d) Falso. Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante  $K_p$  es:

$$K_p = p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HBr}}$$

Como se observa, la especie  $\text{NH}_4\text{Br}$  no aparece en la expresión de la constante por tratarse de una sustancia sólida. Esto no quiere decir que el equilibrio no se altere al cambiar el volumen.

La respuesta correcta es la **c**.

7.169. ¿En cuáles de las siguientes reacciones el equilibrio se desplazará al disminuir la presión en el mismo sentido que al aumentar la temperatura?



a) A y D

b) B y C

c) Todas

d) B, C y D

(O.Q.L. Asturias 2010)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

▪ Si se disminuye la presión, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que suba la presión, es decir, en el sentido el que aumente el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio.

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos}$$

A)  $\Delta v = 2 - 2 = 0$  (no se desplaza)      B)  $\Delta v = 2 - 3 = -1$  (hacia los reactivos)

C)  $\Delta v = 3 - 2 = 1$  (hacia los productos)      D)  $\Delta v = 10 - 9 = 1$  (hacia los productos)

▪ Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el calor aportado y así descienda la temperatura:

En un proceso endotérmico ( $\Delta H > 0$ ) la reacción se desplaza hacia la derecha, es decir, hacia la formación de los productos.

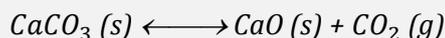
En un proceso exotérmico ( $\Delta H < 0$ ) la reacción se desplaza hacia la izquierda, es decir, hacia la formación de los reactivos.

A)  $\Delta H < 0$  (hacia los reactivos)      B)  $\Delta H < 0$  (hacia los reactivos)

C)  $\Delta H > 0$  (hacia los productos)      D)  $\Delta H > 0$  (hacia los productos)

La respuesta correcta es la **d**.

7.170. El  $\text{CaCO}_3$  (s) se descompone por calcinación generando  $\text{CaO}$  (s) y  $\text{CO}_2$  (g) según la ecuación:



Dos experimentadores colocaron la misma cantidad de  $\text{CaCO}_3$  (s), uno en un cápsula de porcelana abierta al exterior (primer experimento), el otro en un recipiente cerrado herméticamente (segundo experimento). Ambos calentaron la muestra a  $900^\circ\text{C}$ . Señala la afirmación correcta:

- En ambos experimentos podrá descomponer todo el  $\text{CaCO}_3$  (s) inicial.
- En el segundo experimento podrá descomponer mayor cantidad de  $\text{CaCO}_3$  (s) que en el primero.
- Solo en el primer experimento podrá descomponer todo el  $\text{CaCO}_3$  (s).
- Solo en el segundo experimento podrá descomponer todo el  $\text{CaCO}_3$  (s).

(O.Q.L. Asturias 2010)

▪ En el **primer experimento** se trabaja en un **sistema abierto**, por lo que se intercambia materia con el entorno y **no se alcanza el equilibrio**, de forma que **se descompone todo el  $\text{CaCO}_3$  (s)**.

▪ En el **segundo experimento** se trabaja en un **sistema aislado**, por lo que no se intercambia materia con el entorno y **se alcanza el equilibrio**, de forma que **no se descompone todo el  $\text{CaCO}_3$  (s)**.

El equilibrio se alcanza suponiendo que se introduce cantidad suficiente de  $\text{CaCO}_3$  (s) en un recipiente de volumen V para que se alcance el equilibrio a esa temperatura:

$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$

En caso contrario, se podría descomponer todo el  $\text{CaCO}_3$  (s).

La respuesta correcta es la **c**.

7.171. Un recipiente cerrado de 10 L de capacidad, que se mantiene a temperatura constante, está lleno de agua hasta la mitad. Si del mismo se extraen 2 l de líquido, ¿se modificará el número de moléculas vaporizadas?

- No, ya que la concentración de moléculas en el vapor es igual.
- No, porque la temperatura no cambia.
- No, porque la  $P_v$  es la misma.
- Sí, porque aumentó el volumen disponible para el vapor.

(O.Q.L. Asturias 2010)

Se trata del equilibrio:



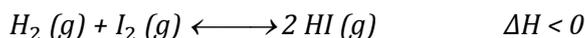
en el que el valor de la  $K_p$  es:

$$K_p = p_{\text{H}_2\text{O}}$$

Este valor, de acuerdo con la ley del equilibrio, es una constante para cada temperatura.

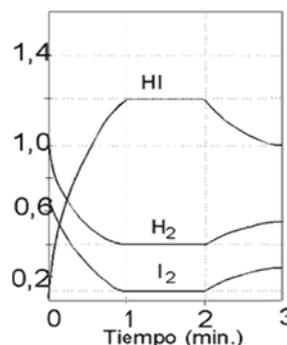
La respuesta correcta es la **b**.

7.172. La reacción entre el  $I_2 (g)$  y el  $H_2 (g)$  se describe por la ecuación:



En la figura, se muestra la variación de la concentración de los diferentes componentes en función del tiempo. ¿Qué cambio se ejerció sobre el sistema en equilibrio a partir del minuto dos?

- Aumento la presión
- Aumento la temperatura
- Se añadió  $H_2 (g)$
- Disminuyó el volumen del recipiente.



(O.Q.L. Asturias 2010)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

a-d) Falso. Se trata de un equilibrio en el que existen el mismo número de moles de gas en productos y reactivos, por lo que no le afectan los cambios de presión o volumen a temperatura constante.

c) Falso. Si se añade  $H_2 (g)$ , de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, esta sustancia reacciona con  $I_2 (g)$  y el equilibrio se desplaza hacia formación de  $HI (g)$ . Por tanto, las cantidades de  $H_2 (g)$  y de  $HI (g)$  aumentan y la de  $I_2 (g)$  disminuye.

b) **Verdadero**. Si **se aumenta la temperatura**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y así descienda la temperatura. Como se trata de un proceso **exotérmico** ( $\Delta H < 0$ ) la reacción se desplaza **hacia la izquierda**, es decir, hacia la formación de  $H_2 (g)$  y de  $I_2 (g)$ . Por tanto, estas cantidades aumentan y la  $HI (g)$  disminuye.

La respuesta correcta es la **b**.

7.173. ¿Para cuál de las siguientes reacciones una disminución en el volumen a temperatura constante causará un descenso en la cantidad de productos?

- $N_2 (g) + 3 H_2 (g) \rightleftharpoons 2 NH_3 (g)$
- $HCl (g) + H_2O (l) \rightleftharpoons Cl^- (aq) + H_3O^+ (aq)$
- $Fe_3O_4 (s) + 4 H_2 (g) \rightleftharpoons 3 Fe (s) + 4 H_2O (g)$
- $CaCO_3 (s) \rightleftharpoons CaO (s) + CO_2 (g)$

(O.Q.L. La Rioja 2010)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

Si se disminuye el volumen del recipiente a temperatura constante, según la ley de Boyle, aumenta la presión. De acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la presión, es decir, en el sentido en el que descienda el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio.

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos}$$

- a)  $\Delta v = 2 - 4 = -2$ . Se desplaza hacia los productos.

b)  $\Delta v = 0 - 1 = -1$ . Se desplaza hacia los productos.

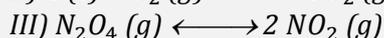
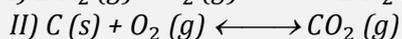
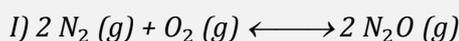
c)  $\Delta v = 4 - 4 = 0$ . No afecta al equilibrio.

d)  $\Delta v = 1 - 0 = 1$ . Se desplaza hacia los reactivos.

La respuesta correcta es la **d**.

(Cuestión similar a la propuesta en Madrid 2005).

7.174. ¿Para cuál de estas reacciones  $K_c = K_p$ ?



a) Solamente II

b) Solamente III

c) I y III

d) II y III

(O.Q.L. La Rioja 2010)

La relación entre las constantes  $K_c$  y  $K_p$  viene dada por la expresión:

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

siendo

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos}$$

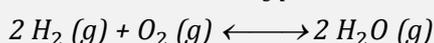
Para que  $K_p = K_c$  es preciso que  $\Delta v = 0$ .

De los equilibrios propuestos, el único en el que se cumple que  $\Delta v = 0$  es:

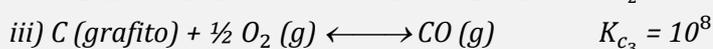
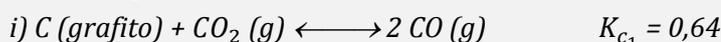


La respuesta correcta es la **a**.

7.175. Calcule el valor de  $K_c$  para la reacción:



A partir de los siguientes datos a 1200 K:



a)  $2,19 \cdot 10^9$

b)  $4,79 \cdot 10^{16}$

c)  $6,02 \cdot 10^{14}$

d)  $5,64 \cdot 10^{10}$

e)  $3,24 \cdot 10^{12}$

(O.Q.N. Valencia 2011)

La expresión de la constante  $K_c$  de la reacción problema es:

$$K_c = \frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2 [O_2]}$$

La expresión de la constante  $K_c$  de las reacciones dadas es:

$$K_{c_1} = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = 0,64 \quad K_{c_2} = \frac{[\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] [\text{H}_2]} = 1,4 \quad K_{c_3} = \frac{[\text{CO}]}{[\text{O}_2]^{1/2}} = 10^8$$

Como se observa,  $[\text{CO}_2]$  se encuentra en  $K_{c_2}$  y  $K_{c_1}$  y se puede eliminar dividiendo ambas expresiones entre sí:

$$\frac{K_{c_2}}{K_{c_1}} = \frac{\frac{[\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] [\text{H}_2]}}{\frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}} \longrightarrow \frac{K_{c_2}}{K_{c_1}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}] [\text{H}_2]}$$

Multiplicando esta expresión por  $K_{c_3}$  se elimina  $[\text{CO}]$ :

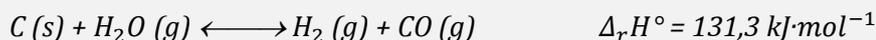
$$\frac{K_{c_2}}{K_{c_1}} \cdot K_{c_3} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}] [\text{H}_2]} \frac{[\text{CO}]}{[\text{O}_2]^{1/2}} \longrightarrow \frac{K_{c_2}}{K_{c_1}} \cdot K_{c_3} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2] [\text{O}_2]^{1/2}}$$

Elevando todo al cuadrado se obtiene el valor de la constante de la reacción problema:

$$K_c = \left( \frac{K_{c_2}}{K_{c_1}} \cdot K_{c_3} \right)^2 \longrightarrow K_c = \left( \frac{1,4}{0,64} 10^8 \right)^2 = 4,79 \cdot 10^{16}$$

La respuesta correcta es la **b**.

7.176. Se dispone de un recipiente que contiene  $\text{C} (s)$ ,  $\text{H}_2\text{O} (g)$ ,  $\text{H}_2 (g)$  y  $\text{CO} (g)$  en equilibrio según:



¿Cuál o cuáles de las siguientes proposiciones es/son correctas?

- I. Disminuirá la concentración de  $\text{CO}$  al elevar la temperatura.
- II. Aumentará la concentración de  $\text{CO}$  al introducir  $\text{C} (s)$  en el recipiente a temperatura constante.
- III. Aumentará el valor de la constante de equilibrio al aumentar la temperatura.
- IV. Disminuirá el valor de la constante de equilibrio al aumentar la presión.
- V. Disminuirá la cantidad de  $\text{C} (s)$  si se aumenta la temperatura.

- a) I y II
- b) III y V
- c) I y V
- d) I y III
- e) I y IV

(O.Q.N. Valencia 2011)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

I. Falso. Al elevar la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la temperatura gastando el calor aportado. Como se trata de un proceso endotérmico el sistema se desplaza hacia la formación de los productos ( $\text{CO}$ ) con lo que aumenta su concentración.

II. Falso. Se trata de un equilibrio heterogéneo, por lo que el  $\text{C} (s)$  no interviene en la expresión de la constante  $K_p$ , por tanto, el equilibrio no se modifica.

III. **Verdadero.** Al **elegir la temperatura**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la temperatura gastando el calor aportado. Como se trata de un proceso **endotérmico** el sistema se desplaza **hacia la formación de los productos** (CO y H<sub>2</sub>) aumentando la cantidad de estos y disminuyendo la de los reactivos (C y H<sub>2</sub>O), por tanto, **aumenta la constante de equilibrio** y no se recupera la temperatura inicial.

IV. Falso. Al aumentar la presión, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la presión, es decir, en el sentido en el que disminuya el número de moléculas gaseosas en el equilibrio. Como hay menos gas en los reactivos, el sistema se desplaza en ese sentido, sin embargo, el valor de la constante de equilibrio no cambia ya que se supone que se mantiene constante la temperatura.

V. **Verdadero.** Al **elegir la temperatura**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la temperatura gastando el calor aportado. Como se trata de un proceso **endotérmico** el sistema se desplaza hacia la formación de los productos (CO y H<sub>2</sub>) aumentando la cantidad de estos y **disminuyendo** la de **los reactivos** (C y H<sub>2</sub>O).

La respuesta correcta es la **b**.

7.177. En recipiente de 5 L a 690 K, se mezclan 0,5 mol de CO<sub>2</sub>, 0,5 mol de H<sub>2</sub> y 0,3 mol de CO, y se establece el siguiente equilibrio a dicha temperatura, según la reacción:



La mezcla en equilibrio contiene 0,114 mol de H<sub>2</sub>O (g). Calcule la concentración de equilibrio de CO<sub>2</sub> (g) en mol·L<sup>-1</sup>.

- a) 2,00
- b) 0,023
- c) 0,090
- d) 0,077
- e) Se necesita la constante de equilibrio para el cálculo.

(O.Q.N. Valencia 2011)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O
n <sub>inicial</sub>	0,5	0,5	0,3	—
n <sub>transformado</sub>	x	x	—	—
n <sub>formado</sub>	—	—	x	x
n <sub>equilibrio</sub>	0,5 - x	0,5 - x	0,3 + x	x

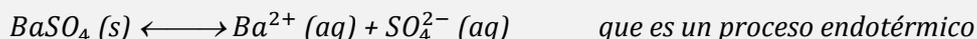
El número de moles de H<sub>2</sub>O en el equilibrio es, x = 0,114 mol

El valor de [CO<sub>2</sub>] en el equilibrio es:

$$[\text{CO}_2] = \frac{(0,5 - 0,114) \text{ mol}}{5 \text{ L}} = \mathbf{0,077 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

La respuesta correcta es la **d**.

7.178. El  $\text{BaSO}_4$  es un compuesto que se utiliza en la investigación radiográfica del tracto gastrointestinal porque es opaco a la radiación y muy poco soluble. Se tiene una disolución saturada de  $\text{BaSO}_4$  en equilibrio con la sal sólida:



Se desea reducir la concentración de  $\text{Ba}^{2+} (aq)$ , ¿qué método se puede utilizar?

- Aumentar la temperatura.
- Añadir más  $\text{BaSO}_4 (s)$ .
- Reducir la cantidad de disolución saturada que está en presencia del sólido.
- Añadir disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
- Ninguno de los anteriores.

(O.Q.N. Valencia 2011)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

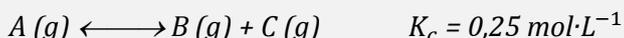
*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

Si se desea reducir  $[\text{Ba}^{2+}]$  es necesario que el equilibrio se desplace hacia la izquierda.

- Falso. Al elevar la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la temperatura gastando el calor aportado. Como se trata de un proceso endotérmico el sistema se desplaza hacia la formación de los productos  $\text{Ba}^{2+} (aq)$ .
- Falso. Se trata de un equilibrio heterogéneo, por lo que el  $\text{BaSO}_4 (s)$  no interviene en la expresión de la constante  $K_{ps}$ , por tanto, el equilibrio no se modifica.
- Falso. La reducción de la cantidad de disolución saturada no modifica el equilibrio.
- Verdadero. Añadir disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$**  aporta  $\text{SO}_4^{2-} (aq)$  al equilibrio, por lo que de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, para disminuir esta especie el sistema se desplaza **hacia la formación de  $\text{BaSO}_4 (s)$**  con la consiguiente disminución de  $\text{Ba}^{2+} (aq)$ .

La respuesta correcta es la **d**.

7.179. La sustancia gaseosa A se descompone en otras dos sustancias gaseosas B y C según el equilibrio:



Se mezclan B y C en un matraz de 10 L de capacidad y se deja que reaccionen hasta que se alcance el equilibrio, y en esas condiciones, la mezcla gaseosa contiene igual número de moles de A, B y C. ¿Cuántos moles hay en el matraz?

- 0,75
- 2,00
- 2,50
- 7,50

(O.Q.L. Asturias 2011)

La expresión de la constante  $K_c$  es:

$$K_c = \frac{[B][C]}{[A]}$$

Llamando x a los moles de A, B y C en el equilibrio y sustituyendo:

$$0,25 = \frac{\frac{x^2}{10^2}}{\frac{x}{10}} \quad \longrightarrow \quad x = 2,50 \text{ mol}$$

El número total de moles en el equilibrio es  $3x$ , es decir, **7,50 moles**.

La respuesta correcta es la **d**.

(Similar al propuesto en Murcia 2000)

7.180. La expresión de  $K_c$  para la reacción:



a)  $K_c = 2 [SO_3] / (2 [S] + [O_2])$

b)  $K_c = 2 [SO_3] / 3 [O_2]$

c)  $K_c = [SO_3]^2 / [S]^2 [O_2]^3$

d)  $K_c = [SO_3]^2 / [O_2]^3$

(O.Q.L. La Rioja 2011)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante  $K_c$  es:

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[O_2]^3}$$

La respuesta correcta es la **d**.

7.181. Para el equilibrio:



puede decirse que:

a) Al añadir C (s) no influye en el equilibrio.

a) Al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

c) Si se aumenta el volumen del recipiente se formará menos CO (g).

d) Para romper el equilibrio se necesita un catalizador.

(O.Q.L. Murcia 2011)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

a) **Verdadero**. Se trata de un equilibrio heterogéneo, por lo que el C (s) no interviene en la expresión de la constante  $K_p$ , por tanto, el equilibrio no se modifica.

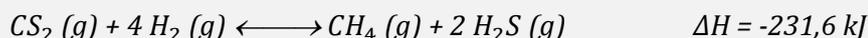
b) Falso. Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado y así descienda la temperatura. Al tratarse de un proceso exotérmico la reacción se desplaza hacia la izquierda, es decir hacia la formación de reactivos.

c) Falso. Si se aumenta el volumen a temperatura constante, según la ley de *Boyle* disminuye la presión. De acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que aumente la presión total, es decir, en el sentido el que se haga mayor el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. En este caso, se desplaza hacia la formación de CO (g) por lo que la cantidad de éste aumenta.

d) Falso. La presencia de un catalizador solo baja la energía de activación de las reacciones directa e inversa, por tanto, no modifica el estado de equilibrio.

La respuesta correcta es la **a**.

7.182. Para la reacción:



el equilibrio se desplaza hacia la derecha cuando:

- Se aumenta de la temperatura.
- Se aumenta el volumen del recipiente manteniendo la temperatura constante.
- Se adiciona un catalizador.
- Se quema  $\text{CH}_4$ .

(O.Q.L. Castilla y León 2011)

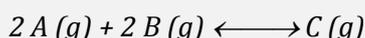
De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

- Falso. Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la temperatura y como se trata de un proceso exotérmico, estos solo están favorecidos por un descenso de la temperatura. Por este motivo el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.
- Verdadero.** Si **se aumenta el volumen** a temperatura constante, de acuerdo con la ley de *Boyle* disminuye la presión. De acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que aumente la presión, es decir, hacia donde más moléculas gaseosas haya, en este caso **hacia la derecha**.
- Falso. La adición de un catalizador aumenta la velocidad de la reacción directa e inversa por lo que no se aumenta el rendimiento en  $\text{CH}_4$ .
- Falso. No se puede quemar  $\text{CH}_4$  sin que exista  $\text{O}_2$  en el recipiente.

La respuesta correcta es la **b**.

7.183. En la reacción exotérmica:



una forma de hacer aumentar la concentración de C en el equilibrio es:

- Aumentando el volumen del disolvente.
- Aumentar la concentración de uno de los reactivos, A o B, con lo que también se aumenta la producción de C.
- Disminuir la temperatura de la mezcla, con lo que se tenderá a desplazar el equilibrio hacia donde se desprenda calor, es decir hacia la derecha, generándose más C.
- Aumentando la temperatura de la mezcla por lo que, al ser exotérmica, se generará más producto C.

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2011)

De acuerdo con el principio de *Le Châtelier* que dice que:

*“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.*

- Falso. Se trata de una propuesta absurda, en una reacción en fase gaseosa no tiene sentido hablar de disolvente.

b) **Verdadero.** Al **aumentar la concentración de uno de los reactivos** A o B, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, para disminuir cualquiera de estas concentraciones el sistema se desplaza **hacia la formación de C**.

c) **Verdadero.** Si **se disminuye la temperatura**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que aumente la temperatura y como se trata de un proceso **exotérmico**, estos solo están favorecidos por un descenso de la temperatura. Por este motivo el equilibrio se desplaza **hacia la formación de C**.

d) Falso. Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la temperatura y como se trata de un proceso exotérmico, estos solo están favorecidos por un descenso de la temperatura. Por este motivo el equilibrio se desplaza hacia la formación de A y B.

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

7.184. La expresión correcta para la constante de equilibrio de la reacción:



a)  $K_c = [\text{NH}_3]^2 / [\text{NO}_2]^2 [\text{H}_2]^7$

b)  $K_c = [\text{NO}_2]^2 [\text{H}_2]^7 / [\text{NH}_3]^2$

c)  $K_c = [\text{NH}_3]^2 [\text{H}_2\text{O}]^4 / [\text{NO}_2]^2 [\text{H}_2]^7$

d)  $K_c = [\text{NH}_3]^2 [\text{H}_2\text{O}]^4 / [\text{NO}_2]$

(O.Q.L. Castilla-La Mancha 2011)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante  $K_c$  es:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{NO}_2]^2 [\text{H}_2]^7}$$

La respuesta correcta es la **a**.