

CENTRO:	Examen adaptado a la PRUEBA DE ACCESO A ESTUDIOS UNIVERSITARIOS (LOE)	Clave 5.2S.AN
Curso	MATERIA: QUÍMICA	

OPCIÓN A

Cuestión 1.-

Dado el sistema en un equilibrio: $A(s) \rightleftharpoons B(s) + C(g)$, $\Delta H > 0$

- ¿Cuáles son sus características?
- ¿Cuándo podrá ser nula la variación de su energía interna?

SOLUCIÓN:

Es un equilibrio heterogéneo, endotérmico, que corresponde a una reacción de descomposición.
 $\Delta U = \Delta H - RT\Delta n$, Si $\Delta U = 0$; $\Delta H = RT\Delta n$ luego como $\Delta n = 1$, será nula Si $\Delta H = RT$

Cuestión 2.-

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

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

SOLUCIÓN:

Son espontáneas si $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. por eso la c siempre lo será, y d nunca.

b) lo será si $T\Delta S < \Delta H$ en valor modular. a) lo será si $T\Delta S > \Delta H$ en valor modular.

Cuestión 3.-

Se dispone de una reacción $A(g) + B(g) \rightarrow C(g)$, de la que se dan los datos incluidos en la tabla adjunta.

Determine:

- el orden de la reacción
- su velocidad específica, indicando sus unidades

	[A] mol/L	[B] mol/L	v (mol(L.min)
1	0,1	0,06	0,4
2	0,2	0,06	3,2
3	0,1	0,12	1,6

SOLUCIÓN:

A partir de la expresión general de la velocidad aplicada a la reacción dada $v = k[A]^\alpha [B]^\beta$; y

Dividiendo (2)/(1); $\alpha = \log(3,2/0,4)/\log(0,2/0,1) = 3$

Dividiendo 3/1; $\beta = \log(1,6/0,4)/\log(0,12/0,06) = 2$; orden total $3+2=5$;

$k = 0,4 \text{ mol/Lmin} / (0,1 \text{ mol/L})^3 (0,06 \text{ mol/L})^2 = 111111,11 \text{ L}^4/\text{mol}^4 \cdot \text{min}$

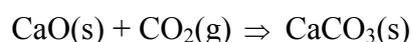
Problema 1.-

Sabiendo que el calor de formación del carbonato cálcico es -1202 kJ/mol y que:

$\text{Ca}(s) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{CaO}(s)$, $H^0 = -633 \text{ kJ/mol}$ y $\text{C}(s) + \text{O}_2(g) = \text{CO}_2(g)$, $H^0 = -392 \text{ kJ/mol}$

- Formule la reacción termoquímica de formación del carbonato de calcio(s).
- Calcule el calor desprendido cuando fragua 1 kg de cal según la reacción: $\text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g) = \text{CaCO}_3(s)$

SOLUCIÓN:



1. $\text{C}(s) + \text{Ca}(s) + \frac{3}{2}\text{O}_2(g) \Rightarrow \text{CaCO}_3(s)$ $H_f^0 = 1202 \text{ kJ/mol}$

2. $\text{Ca}(s) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) \Rightarrow \text{CaO}(s)$ $H_f^0 = -633 \text{ kJ/mol}$

3. $\text{C}(s) + \text{O}_2(g) \Rightarrow \text{CO}_2(g)$ $H_f^0 = -392 \text{ kJ/mol}$

Operando 1-2-3, $H^0 = -177,3 \text{ kJ/mol}$ $n = 1000 \text{ g} / 56 \text{ g/mol} = 17,86$; $Q = -3165,9 \text{ kJ/mol}$

Problema 2.-

En una vasija de 10 litros se introducen **8** moles de tetraóxido de dinitrógeno(g) y se cierra herméticamente. Se calienta hasta 500K, aumentando la presión debido a la disociación térmica, en dióxido de nitrógeno, hasta alcanzar en el equilibrio 50 atm.

- Calcule el grado de disociación del tetraóxido
- Determine K_p .
- Si se duplica la presión, ¿variaría el grado de disociación? ¿cuánto valdría?

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

SOLUCIÓN:

$\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$		
n.iniciales	n	
reaccionan	$n\alpha$	
n.finales	$n(1-\alpha)$	$2n\alpha$
frac.molar	$1-\alpha/1+\alpha$	$2\alpha/1+\alpha$
pres.parcial.	$(1-\alpha/1+\alpha)P$	$2(\alpha/1+\alpha)P$

$\Sigma = n(1+\alpha)$

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

$$K_p = \frac{4P\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{4 \cdot 50 \alpha^2}{1-\alpha^2} = 75,86$$

Cambio de condiciones $P_2=100\text{atm}$

$$75,86 = \frac{400\alpha_2^2}{1-\alpha_2^2} \quad \alpha_2 = 0,4$$

OPCIÓN B

Cuestión 1.-

En la reacción exotérmica dada, en el sentido indicado, $A(s) + B(L) \rightarrow 2C(g)$ responde razonadamente si:

- La variación de energía libre es positiva
- La variación de entropía es positiva
- La variación de entalpía es negativa
- La variación de energía interna es positiva

SOLUCIÓN:

a) Teniendo en cuenta que la reacción es exergónica pues lo indica el sentido de la flecha y $\Delta G < 0$, por lo tanto es falso.

b) El proceso indica una transición de orden a desorden, pues un reaccionante está en estado sólido, mientras que los productos son gases, por lo tanto $\Delta S > 0$, y es correcta.

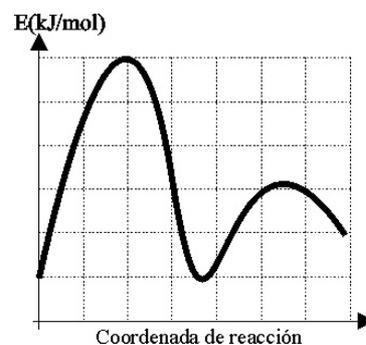
c) Como $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$ y $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, forzosamente $\Delta H < 0$, además modularmente mayor que $T\Delta S$, por lo tanto ese supuesto es correcto

d) $\Delta U = \Delta H - RT\Delta n$, si $\Delta n > 0$, pues se obtienen 2 moles gaseosos, y $\Delta H < 0$, $\Delta U < 0$, por lo tanto la propuesta es falsa

Cuestión 2.-

Dada la reacción entre $A + B \rightleftharpoons C(g)$, a 500K cuya variación energética viene dada por la gráfica adjunta en kJ/mol (cada cuadrado 2 unidades en el S.I). Indique:

- Si la reacción es exergónica o endergónica
- Si la reacción es exotérmica o endotérmica, indicando la energía en cada caso
- La energía de activación necesaria para que se efectúe
- La fracción del nº de moléculas que la posee



SOLUCIÓN:

Observando la reacción se deduce que la reacción es exergónica ya que la flecha así lo indica $\Delta G < 0$

Vista la gráfica, la reacción es endotérmica en dos pasos, formando un intermedio estable, con

$E_A = 10 \text{ kJ/mol}$, y $\Delta H_R = 4 \text{ kJ/mol}$, el factor de Boltzmann para estas condiciones

$T = 500 \text{ K}$, $E_A = 10 \text{ kJ/mol}$, $R = 8,31 \text{ J/K.mol}$ vale $n/N_T = e^{-E_A/RT} = 0,091$, el 9,1%

Cuestión 3

Contesta razonadamente:

- En qué casos $K_p > K_c$
- En que casos $K_p = K_c$
- ¿Puede depender K_p de una sola sustancia?
- ¿Y K_c ?

SOLUCIÓN:

$K_p = K_c(RT)^n$, Si $RT > 1$ y $n > 0$, $K_p > K_c$ y si $RT < 1$ y $n < 0$.

Serán iguales si $RT = 1$, o si $n = 0$.

K_p depende de una sustancia si solo hay en estado gas, K_c no.

Problema 1.-

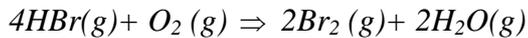
Conociendo las entalpías estándar de formación de HBr(g), Br₂(g) y H₂O(g) (-36,3, 30,9 y -242 kJ/mol) y las entropías respectivas y del oxígeno: (198,7; 246,189 y 205,2 J/K.mol).

Para la reacción en fase gaseosa: $4\text{HBr}(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{Br}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$

- ¿Cuál es la variación de energía libre en dicho proceso?
- ¿Cuál la temperatura de equilibrio?
- ¿Cuál la constante de equilibrio a esa temperatura?

DATOS: $R = 8,31 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

SOLUCIÓN:



$$\Delta H^0 = 4 \cdot (-36,3) + 0 - 2 \cdot 30,9 - 2 \cdot (-242)$$

$$\Delta S^0 = 4 \cdot 198,7 + 205,2 - 2 \cdot 246 - 2 \cdot 189$$

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

$$\Delta G^0 = 0$$

$$\Delta H^0 = -277 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^0 = -210,8 \text{ J/K}$$

$$\Delta G^0 = -237,8 \text{ kJ/mol}$$

$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = 2108 \text{ K}$$

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

Problema 2.-

En el proceso en equilibrio $\text{A}(g) + \text{B}(g) \rightleftharpoons 2\text{C}(g)$, a 500K, en un recipiente de 10L, moles iniciales de A y B fueron respectivamente 3 y 1 moles y en el equilibrio se encontró que el número de moles de C es la mitad que de B.

- Determine las concentraciones en el equilibrio,
- Calcule K_c y K_p

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

SOLUCIÓN:

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

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

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

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

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