

CENTRO: Examen adaptado a la PRUEBA DE ACCESO A ESTUDIOS UNIVERSITARIOS (LOE) Curso	Clave 5.1S.AN
MATERIA: QUÍMICA	

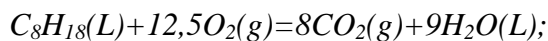
OPCIÓN A

Cuestión 1.-

La entalpía de formación estándar del octano(líquido) vale -250kJ/mol, si las de formación del CO₂(g) y del H₂O(L) valen respectivamente -392 y -286 kJ/mol. Determine:

- El calor de combustión del octano
- La variación de energía interna en el proceso en condiciones estándar

SOLUCIÓN:



$$\Delta H_f^0 \quad -250 \quad 0 \quad 8(-392) + 9(-286)$$

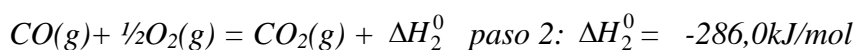
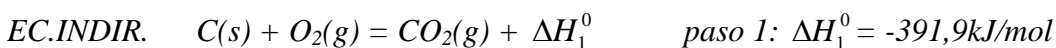
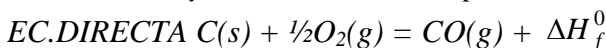
$$\Delta H_C^0 = -5460 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta U = \Delta H - RT\Delta n; \quad \Delta n = 8 - 12,5; \quad \Delta U = -5449 \text{ kJ/mol}$$

Cuestión 2.-

- ¿Qué dice la ley de Hess?.
- ¿Para qué se emplea? Ponga un ejemplo.

SOLUCIÓN:

Germain Hess, encuentra experimentalmente, trabajando en la neutralización de diferentes disoluciones de ácido sulfúrico con amoníaco, una ley que llama "ley de la suma constante del calor", en la que expone que: "La cantidad de calor desarrollada en la formación de un determinado compuesto es constante e independiente del proceso seguido en su obtención, ya se hubiera formado directamente, ya a través de varios pasos"



Si restamos paso 1 – paso 2, y ordenamos por miembros: $C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO(g) + \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0$

Su comparación con la ecuación directa permitirá determinar que:

$$\Delta H_f^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 = -391,9 - (-286,0) = -105,9 \text{ kJ/mol}$$

Cuestión 3.-

Se dispone de una reacción $A(g) + B(g) \rightarrow C(g)$, y se sabe que si duplicas la concentración de A sin variar B, la velocidad se hace doble, pero si duplicas la concentración B sin modificar A, la velocidad se hace cuádruple.

- Formule la expresión de la velocidad de reacción
- ¿Cuál sería el orden parcial y total de la misma?

SOLUCIÓN

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

Con los datos dados dividiendo : $(2)/(1)$; $\alpha = \log 2 / \log 2 = 1, 3/1$; $\beta = \log (4) / \log 2 = 2$.

El orden total $1+2=3$; Sustituyendo $v = k[A]^1 [B]^2$;

Problema 1.-

Un calorímetro con capacidad calorífica de 0,7 kJ/K, contiene 0,700kg de agua. En su interior hay 4,4g de etanal en exceso de oxígeno. Se provoca la ignición eléctricamente formándose por combustión completa dióxido de carbono gas y agua líquida. Si la temperatura aumenta en 33°C:

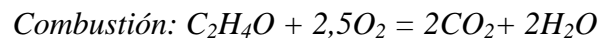
- Formule la reacción de combustión y calcule el ΔH_C^0 para el propanal(L) en kJ/mol.
- Si las entalpías de formación del $\text{CO}_2(\text{g})$ y del agua líquida son respectivamente -393,5 y -285,8 kJ/mol, determine la entalpía de formación del propanal.

DATOS: C=12, O=16, H=1. Calor específico del agua=4,17 kJ /kg °C

SOLUCIÓN

$$Qd = mce \Delta t + K \Delta t = 0,7 \text{ kJ/K} * 33\text{K} + 0,7\text{kg} * 4,17\text{kJ/kg}^\circ\text{C} * 33^\circ\text{C} = 23,1 + 96,25 = 90,42\text{kJ};$$

$$n = 4,4\text{g} / 44\text{g/mol} = 0,1.$$



$$\Delta H_C^0 = -1193,5\text{kJ/mol} = \Delta H_f^0 \text{ productos} - \Delta H_f^0 \text{ reaccionantes};$$

$$\Delta H_f^0 = -1193,5 - (2 * -393,5) - (2 * -285,8) = -165,1\text{kJ/mol}$$

Problema 2.-

En una vasija de 2 litros se introducen 2 moles de pentacloruro de fósforo(g) y se cierra herméticamente. Se calienta hasta 500K, aumentando la presión debido a la disociación térmica, en tricloruro de fósforo y cloro, hasta alcanzar en el equilibrio 50 atm.

- Calcule el grado de disociación del pentacloruro de fósforo
- Determine K_p .
- Si la presión se reduce a la mitad, ¿variaría el grado de disociación? En caso positivo ¿cuánto valdría?

DATOS: R=0,082 atm.L K⁻¹ mol⁻¹

SOLUCIÓN

Se calcula primero en grado de disociación a partir de las condiciones de equilibrio, dadas en el cuadro inferior

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

$$50.2 = 2(1+\alpha)0,082.500$$

$$\alpha = 0,22$$

$\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$			
n.iniciales	n		
reaccionan	n α		
n.finales	n(1- α)	n α	n α
frac.molar	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$
pres.parcial.	$\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)P$	$\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)P$	$\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)P$

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

$$K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3}}{p_{\text{PCl}_5} p_{\text{Cl}_2}} = \frac{P\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)}$$

$$K_p = \frac{P\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{50 \alpha^2}{1-\alpha^2} = 2,53$$

Cambio de condiciones $P_2 = 25\text{atm}$

$$2,53 = \frac{25 \alpha_2^2}{1-\alpha_2^2} \quad \alpha_2 = 0,30$$

Puntuación máxima por apartado: a) 0,75P- b) 0,75P- c)0,5P

OPCIÓN B

Cuestión 1.-

- a) Cómo variaría la entropía en la transformación: metanol(líquido) + amoníaco(gas) = metilamina(gas) + agua(gas).
b) Si la reacción es endotérmica, ¿será espontánea?. Justifique.

SOLUCIÓN:

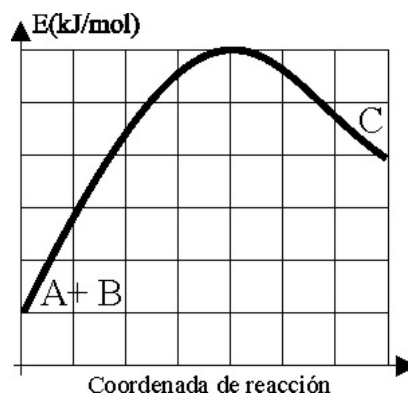
La variación de entropía siempre es positiva en toda transición de fase que implique un aumento del desorden, como ocurre en los cambios sólido a líquido y éste a gas, por lo tanto en el proceso dado, se produce un aumento de entropía, o sea $\Delta S > 0$

Teniendo en cuenta que al ser endotérmica $\Delta H > 0$, y para ser espontánea $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$, con los datos anteriores sólo ocurrirá si $|T\Delta S| > |\Delta H|$, lo cual se producirá si T , es elevada.

Cuestión 2.-

Dada la reacción entre $A+B \rightleftharpoons C(g)$, a 1000K cuya variación energética viene dada por la gráfica adjunta en kJ/mol (cada cuadrado 2 unidades en el S.I). Indique:

- a) Si la reacción es exergónica o endergónica
b) Si la reacción es exotérmica o endotérmica, indicando la energía en cada caso
c) La energía de activación necesaria para que se efectúe
d) 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 $\Delta G^0 < 0$

Vista la gráfica la reacción es endotérmica y concertada, con $E_A = 10 \text{ kJ/mol}$, y $\Delta H_R = 6 \text{ kJ/mol}$.

El factor de Boltzmann para estas condiciones: $T = 1000 \text{ K}$, $E_A = 10 \text{ kJ/mol}$, $R = 8,31 \text{ J/K.mol}$
vale $n/N_T = e^{-E_A/RT} = 0,30$, el 30%.

Cuestión 3

En el equilibrio químico: $\text{MgCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{MgO}(s) + \text{CO}_2(g)$, $\Delta H > 0$. En qué sentido se desplazaría si:

a) Aumenta la presión. b) Se enfría.

Cómo variaría K_p si :a) Aumenta el volumen .b) Disminuye la temperatura

SOLUCIÓN

Al aplicar el Principio de Le Chatelier. Si $P >$ (AUMENTA) se desplaza \leftarrow ;

Si $Q <$ (recibe menos calor), se desplaza \leftarrow ,

K_p no varía con V . Si $T^a <$, como es endotérmica, $K_p <$

Problema 1.-

En el proceso en equilibrio $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons C(g)$, a 700K, en un recipiente de 10L, la concentraciones iniciales de A y B fueron respectivamente 0,05 y 0,03 moles/L, y en el equilibrio se encontró que el número de moles de B era exactamente igual al de C.

- Determina las concentraciones en el equilibrio
- Calcule K_c y K_p

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

SOLUCIÓN

	A + 2B \rightleftharpoons C		
n/V	0,05	0,03	
n.iniciales	0,5	0,3	
reaccionan	x	2x	
n.finales	0,5-x	0,3-2x	x
	0,4	0,1	0,1

$$x=0,3-2x \quad x=0,1$$

$$K_c = \frac{0,01}{0,04 \cdot 0,01} = 25$$

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

$$K_p = 25 \cdot (0,082 \cdot 700)^2 = 0,015$$

Problema 2.-

Conociendo las entalpías de formación de SO_2 y SO_3 (-296,06 y -395,18 kJ/mol respectivamente) y las entropías respectivas de ambos y del oxígeno:(248,52; 256,22 y 205,03 J/K.mol), para la reacción en fase gaseosa $SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + \frac{1}{2}O_2$

- ¿Cuál es la variación de energía libre en dicho proceso?
- ¿Cuál la temperatura de equilibrio?
- ¿Cuál la constante de equilibrio a esa temperatura? Supóngase que ΔH y ΔS son constantes con la T^a .

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

SOLUCIÓN



$$\Delta H^0 \quad -395 \quad -296 \quad 0 \quad \Delta H_R^0 = 99 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^0 \quad 256 \quad 249 \quad 0,5 \cdot 205 \quad T\Delta S^0 = 298 \cdot (0,0948) \text{ kJ/mol} \quad \Delta G^0 = 99 - 28,5 = 70,92 \text{ kJ/mol}$$

Si ΔH , ΔS no varían, en el equilibrio $\Delta G = 0$; $T = \frac{\Delta H_R^0}{\Delta S^0} = 1046 \text{ K}$, como $\Delta G = -RT \ln K_p$;

$$70,5 = -0,00831 \cdot 1037 \cdot \ln K_p, \quad K_p = 0,0002933$$

Puntuación máxima por apartado: a) 0,5P- b) 0,75P- c) 0,75P