

CRITERIOS GENERALES DE EVALUACIÓN.

La calificación máxima la alcanzarán aquellos ejercicios que, además de bien resueltos, estén bien explicados y argumentados, cuidando la sintaxis y la ortografía y utilizando correctamente el lenguaje científico, las relaciones entre las cantidades físicas, símbolos, unidades, etc.

DATOS GENERALES.

Los valores de las constantes de equilibrio que aparecen en los problemas deben entenderse que hacen referencia a presiones expresadas en atmósferas y concentraciones expresadas en mol.L⁻¹.

Constantes universales:

$N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$u = 1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$

$R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Calor latente de vaporización del agua: 540 cal/g

Calor específico del hielo: 0,50 cal/g.ºK

Calor específico del vapor de agua: 0,45 cal/g.ºK

Masas atómicas C = 12,0 ; Ca = 40,0 ; Cl = 35,5 ; F = 19,0 ; H = 1,0 ; Li = 6,9 ; N = 14,0 ; O = 16,0 ; P = 31,0

1 caloría = 4,18 J

1 atm = 101.400 N m⁻²

$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Calor latente de fusión del hielo: 80 cal/g

Calor específico del agua líquida: 1,0 cal/g.ºK

- 1º - En un recipiente cerrado a una temperatura de 250ºC el pentacloruro de fósforo (g) se disocia en tricloruro de fósforo (g) y cloro (g). Si a la presión de 1 atm se ha disociado el 70% del pentacloruro de fósforo, calcular:
- El valor de Kc y de Kp
 - El tanto por ciento disociado si la presión es de 3 atm
- 2º - El proceso industrial Haber, de obtención de amoníaco a partir de sus elementos, se realiza en un reactor de acero inoxidable con temperaturas de 400 a 540 ºC y presiones de 8000 a 35000 kPa., además de utilizar un catalizador. Con los datos disponibles calcular:
- El calor de reacción. La variación de entropía y el cambio en la energía libre de Gibbs, en condiciones estándar
 - Determine la constante de equilibrio de la reacción en condiciones estándar.
- Datos: ΔG° : NH₃: -16,5 kJ/mol
 ΔH° : NH₃: -46,1 kJ/mol ;
 ΔS°_f (J/K.mol) : H₂: 130,6; N₂: 191,5; NH₃: 192,6
- 3º - Calcular la temperatura final de la mezcla obtenida con 1 Kg de agua líquida a 100ºC con 1 Kg de hielo a 0ºC. ¿Cual es la variación de entropía que tiene lugar en este proceso?
- 4º - La constante de equilibrio Kc para la reacción $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2 HI$, vale 55,3 a 700ºK. Se mezclan en un recipiente cerrado a dicha temperatura, a las presiones iniciales siguientes: HI = 0,70 atm , H₂ = 0,02 atm y I₂ = 0,02 atm. Calcular la composición y las presiones parciales en el equilibrio
- 5º . Indique, justificando la respuesta, si las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas:
- Cuando se añade un catalizador a una reacción, ésta se hace más exotérmica y su velocidad aumenta.
 - En general, las reacciones químicas aumentan su velocidad cuanto más alta es su temperatura.
 - Las reacciones químicas entre compuestos iónicos en disolución suelen ser más rápidas que en fase sólida.
 - La velocidad de las reacciones químicas, en general, es mayor en las disoluciones concentradas que en las diluidas.

Soluciones

- 1º - En un recipiente cerrado a una temperatura de 250ºC el pentacloruro de fósforo (g) se disocia en tricloruro de fósforo (g) y cloro (g). Si a la presión de 1 atm se ha disociado el 70% del pentacloruro de fósforo, calcular:
- El valor de Kc y de Kp; b) El tanto por ciento disociado se la presión es de 3 atm
- RESOLUCIÓN**

En este caso, al no ofrecernos dato alguno sobre el volumen del recipiente y teniendo en cuenta que al modificarse la presión total también lo hará el volumen, vamos a utilizar la expresión de la constante de equilibrio Kp, teniendo en

cuenta que el valor de esta constante es: $Kp = \frac{P_{Cl_2} \cdot P_{PCl_3}}{P_{PCl_5}}$, y las respectivas presiones parciales se pueden determinar

por la Ley de Dalton de las presiones parciales: $P_i = X_i \cdot P_{TOTAL}$, y al sustituir, nos queda:

$$Kp = \frac{X_{PCl_3} \cdot P_{TOTAL} \cdot X_{Cl_2} \cdot P_{TOTAL}}{X_{PCl_5} \cdot P_{TOTAL}} ; Kp = \frac{X_{PCl_3} \cdot X_{Cl_2} \cdot P_{TOTAL}}{X_{PCl_5}}$$

Si partimos de un mol inicial de P Cl₅ y está disociado en un 70%, cuando se alcance el equilibrio quedará (1 - 0,7) = 0,3 moles de P Cl₅, habiéndose formado 0,7 moles de P Cl₃ y 0,7 moles de Cl₂

	P Cl₅	<====>	P Cl₃ +	Cl₂	Nº total de moles: n = 0,3 + 0,7 + 0,7 = 1,7 moles
Inicial	1		---	---	
En equilibrio	1-0,7= 0,3 mol		0,7mol	0,7mol	

Vamos a determinar el valor de Kp, y, a partir de él, sacaremos después Kc :

$$; K_p = \frac{0,7 \cdot 0,7}{1,7 \cdot 1,7} \cdot \frac{1}{0,3} \cdot 1,7$$

Kp = 0,96 atm. (Para estas condiciones de equilibrio a 1 atm) Los valores de la otra

constantes de equilibrio se determina partiendo de las expresiones que nos relacionan estas constantes, teniendo en cuenta que para este equilibrio, la variación del número de moles según la estequiometría de la reacción, es:

$$\Delta n = 1 + 1 - 1 = 1 \text{ y así: } K_p = K_c(R.T)^{\Delta n} \implies K_c = 0,96 \cdot \left(\frac{1}{0,082 \cdot 523}\right)^1; \mathbf{K_c = 0,022 \text{ mol/L}}$$

b) Si ahora se modifica la presión total, el equilibrio se desplazará hacia aquel miembro en el cual existan menos número de moles de gas, es decir, hacia la izquierda,

Y volvemos a suponer que partimos de 1 mol inicial de $P Cl_5$, del cual se disociarán **x moles**, por lo que cuando se vuelva a alcanzar el equilibrio quedará **(1 - x)** moles de $P Cl_5$, formándose **x moles** de $P Cl_3$ y **x moles** de Cl_2

	$P Cl_5$	\rightleftharpoons	$P Cl_3 +$	Cl_2	Nº total de moles:
Inicial	1		---	---	$n = 1 - x + x + x = 1 + x$ moles
En equilibrio	(1-x) mol		x mol	x mol	

Vamos a partir otra vez de la expresión de la constante Kp, cuyo valor ya conocemos ($K_p = 0,96 \text{ atm}$) pues

solamente depende de la temperatura, para calcular el valor de x: $0,96 = \frac{\frac{x}{1+x} \cdot \frac{x}{1+x} \cdot 3}{1-x}$;

$$0,32 = \frac{3 \cdot x^2}{(1+x) \cdot (1-x)}; \mathbf{x = 0,492 \implies 49,2\%}$$

que es el grado de disociación a esta nueva presión.

2º - El proceso industrial Haber, de obtención de amoníaco a partir de sus elementos, se realiza en un reactor de acero inoxidable con temperaturas de 400 a 540 °C y presiones de 8000 a 35000 kPa., además de utilizar un catalizador. Con los datos disponibles calcular:

1º. El calor de reacción. La variación de entropía y el cambio en la energía libre de Gibbs, en condiciones estándar

2º. Determine la constante de equilibrio de la reacción en condiciones estándar.

Datos: $\Delta G^\circ : NH_3 : -16,5 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta H^\circ : NH_3 : -46,1 \text{ kJ mol}^{-1}$;

$\Delta S^\circ_f \text{ (JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \text{)} : H_2 : 130,6 ; N_2 : 191,5 ; NH_3 : 192,6$

RESOLUCIÓN

La reacción de formación de amoníaco es:



1º. Para determinar los valores de ΔH° , ΔG° y ΔS° , puesto que conocemos los correspondientes a los reactivos y productos, podemos hacerlos los tres de la misma forma:

$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta H_{\text{REACTIVOS}} = 2(-46,1) - (3 \cdot 0 + 2 \cdot 0); \mathbf{\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = -92,2 \text{ KJ}}$$

$$\Delta G_{\text{REACCIÓN}} = \Delta G_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta G_{\text{REACTIVOS}} = 2 \cdot (-16,5) - (3 \cdot 0 + 2 \cdot 0); \mathbf{\Delta G_{\text{REACCIÓN}} = -33,0 \text{ KJ}}$$

$$\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = \Delta S_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta S_{\text{REACTIVOS}} = 2 \cdot (192,6) - (3 \cdot 130,6 + 191,5); \mathbf{\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = -198,1 \text{ j}^\circ\text{K}}$$

Se trata, por tanto, de una reacción exotérmica ($\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = -92,2 \text{ KJ}$), espontánea a esa temperatura estándar de 25°C ($\Delta G_{\text{REACCIÓN}} = -33,0 \text{ KJ}$), aunque transcurra con un aumento de entropía ($\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = -198,1 \text{ j}^\circ\text{K}$)

2º. Para calcular la constante de equilibrio a esa temperatura, utilizaremos la expresión que nos la relaciona con la Energía Libre de Gibbs, y que es:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \implies -33000 = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln K_p, \text{ de donde: } \ln K_p = 13,32;$$

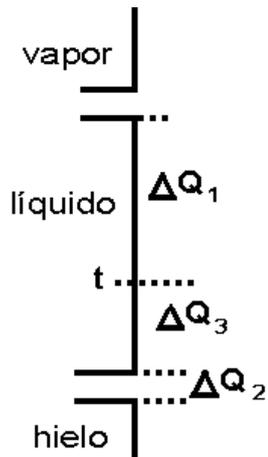
$$\mathbf{K_p = 6,09 \cdot 10^5}$$

3º - Calcular la temperatura final de la mezcla obtenida con 1 Kg de agua líquida a 100°C con 1 Kg de hielo a 0°C.

¿Cual es la variación de entropía que tiene lugar en este proceso?

DATOS: Calor latente de vaporización del agua: 540 cal/g Calor latente de fusión del hielo: 80 cal/g; Calor específico del hielo: 0,50 cal/g.°K ; Calor específico del agua líquida: 1,0 cal/g.°K ; Calor específico del vapor de agua: 0,45 cal/g.°K

RESOLUCIÓN



Suponemos que esta mezcla queda como agua líquida, a una temperatura "t" comprendida entre 0°C y 100°C.

En este caso, el calor cedido por el agua líquida al enfriarse desde 100°C hasta la temperatura t (etapa Q₁) ha de ser igual al calor absorbido por el hielo al fundirse (Etapa Q₂) más el calor que necesita este hielo, una vez fundido, para pasar desde agua líquida a 0°C hasta la temperatura T (Etapa (Q₃)).

$$\Delta Q_{\text{AGUA LÍQUIDA}} = \Delta Q_{\text{HIELO}} \implies \Delta Q_1 = \Delta Q_2 + \Delta Q_3$$

$$1000.1.(100 - t) = 1000.80 + 1000.1.(t - 0) ; \quad t = \frac{20000}{2000} = 10^\circ\text{C}$$

b) La variación de entropía total será la suma de la que tiene lugar en las tres etapas:

- **Etapa 1:** Tiene lugar con variación de temperatura: desde los 100°C iniciales hasta la temperatura final de 10°C:

$$\Delta S_1 = m \cdot c_{\text{especifico}} \cdot \ln \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{inicial}}} = 1000.1 \cdot \ln \frac{283}{373} = -276,13 \frac{\text{CAL}}{^\circ\text{K}}$$

- **Etapa 2:** Es el cambio de estado (fusión del hielo) el cual transcurre a temperatura constante de 0°C = 273°K

$$\Delta S_1 = \frac{m \cdot c_{\text{latente}}}{T} = \frac{1000.(+80)}{273} = +293,04 \frac{\text{CAL}}{^\circ\text{K}}$$

- **Etapa 3:** Tiene lugar con variación de temperatura: desde los 0°C en que se encuentra el agua procedente del hielo recién fundido y los 10°C que es la temperatura final:

$$\Delta S_1 = m \cdot c_{\text{especifico}} \cdot \ln \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{inicial}}} = 1000.1 \cdot \ln \frac{283}{273} = +35,98 \frac{\text{CAL}}{^\circ\text{K}}$$

Y por tanto, la entropía total de esta mezcla será la suma de las tres variaciones:

$$\Delta S_{\text{TOTAL}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -276,13 + 293,04 + 35,98 = +52,89 \frac{\text{CALORIAS}}{^\circ\text{K}}$$

4º - La constante de equilibrio Kc para la reacción $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$, vale 55,3 a 700°K. Se mezclan en un recipiente cerrado a dicha temperatura, a las presiones iniciales siguientes: $\text{HI} = 0,70 \text{ atm}$, $\text{H}_2 = 0,02 \text{ atm}$ y $\text{I}_2 = 0,02 \text{ atm}$. Calcular la composición y las presiones parciales en el equilibrio (FIS feb09-2s)

RESOLUCIÓN

En el equilibrio que nos dan: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$ no hay variación del número de moles, por lo que:

$$Kp = Kc \cdot (R.T)^{\Delta n} ; \text{ donde } \Delta n = 2-1-1=0, \text{ y así: } Kp = Kc \cdot (R.T)^0 \quad Kp = Kc$$

Por ello, podemos utilizar directamente las presiones parciales para realizar los cálculos, ya que, si aplicamos la ecuación general de los gases a cada una de las sustancias que intervienen, la concentración de cada una de ellas en Mol/L es:

$$P.V = n.R.T \Rightarrow \left(\frac{n_i}{V} \right) = \frac{P_i}{R.T} \quad , \text{ y así:}$$

$$Kc = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} ; Kc = \frac{\left(\frac{P_{\text{HI}}}{R.T} \right)^2}{\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{R.T} \right) \cdot \left(\frac{P_{\text{I}_2}}{R.T} \right)} ; Kc = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}} ; Kc = \frac{(R.T)^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}} ; Kc = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}}$$

En este caso vamos a operar con las presiones parciales directamente:

	H ₂ +	I ₂	⇌	2 HI	Siendo: x = atm que disminuye la presión del H ₂
Inicial	0,02	0,02		0,70	
En equilibrio	0,02 + x	0,02 + x		0,70 - 2.x	

Aplicando la expresión de la constante: $55,3 = \frac{(0,70 - 2x)^2}{(0,02 + x) \cdot (0,02 + x)}$; $55,3 = \frac{(0,70 - 2x)^2}{(0,02 + x)^2}$ podemos

simplificar la expresión haciendo la raíz cuadrada de toda ella:

$$\sqrt{55,3} = \frac{(0,70 - 2x)}{(0,02 + x)}; \sqrt{55,3} = \frac{\sqrt{(0,70 - 2x)^2}}{\sqrt{(0,02 + x)^2}}; 7,436 = \frac{0,70 - 2x}{0,02 + x} \text{ de donde: } \mathbf{x = 0,0583 \text{ atm}}$$

Por tanto las presiones parciales en el equilibrio serán:

$$\mathbf{P_{H_2} = P_{I_2} = 0,02 + 0,0583 = 0,0783 \text{ atm}}$$

$$\mathbf{P_{HI} = 0,70 - 2 \cdot 0,0583 = 0,583 \text{ atm}}$$

Para calcular las concentraciones o composición en equilibrio, le aplicamos la ecuación general de los gases a estas presiones parciales, de la misma forma que vimos antes:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow \left(\frac{n_i}{V}\right) = \frac{P_i}{R \cdot T}; [\text{H}_2] = [\text{I}_2] = \frac{0,0783}{0,082 \cdot 700} = \mathbf{1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}$$

$$[\text{HI}] = \frac{0,583}{0,082 \cdot 700} = \mathbf{0,010 \text{ mol/L}}$$

5º - Indique, justificando la respuesta, si las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas:

- Cuando se añade un catalizador a una reacción, ésta se hace más exotérmica y su velocidad aumenta.
- En general, las reacciones químicas aumentan su velocidad cuanto más alta es su temperatura.
- Las reacciones químicas entre compuestos iónicos en disolución suelen ser más rápidas que en fase sólida.
- La velocidad de las reacciones químicas, en general, es mayor en las disoluciones concentradas que en las diluidas.

RESOLUCIÓN

a) Cuando se añade un catalizador a una reacción, ésta se hace más exotérmica y su velocidad aumenta.

FALSA: Modifican la velocidad de reacción, pero no la entalpía de la misma.

Los catalizadores son sustancias ajenas a una reacción cuya presencia modifica la velocidad de la misma sin que ellas experimenten alteración permanente alguna. La catálisis es **positiva** si aumenta la velocidad de reacción, y **negativa** en caso contrario. No son capaces de provocar reacciones que sin ellos no hubieran tenido lugar. Su «papel» se reduce a modificar la velocidad de la reacción.

La variación de entalpía (ΔH) experimentada en la reacción es la misma tanto si ésta está catalizada o no, al igual que le sucede a ΔG , o función de Gibbs, puesto que el catalizador, al permanecer inalterado antes y después del proceso, no puede comunicar o sustraer energía al sistema ya que tanto la entalpía como la energía libre de Gibbs son funciones de estado, sus variaciones dependen solamente de los estados inicial (reactivos) y final (productos), no del camino recorrido:

b) En general, las reacciones químicas aumentan su velocidad cuanto más alta es su temperatura

VERDADERA

Un aumento de temperatura supone una mayor energía de las moléculas reaccionantes pues aumenta su energía cinética por lo que se moverán a mayor de velocidad, lo que trae, como consecuencia, un aumento en el número de colisiones intermoleculares y, por tanto, una mayor velocidad de reacción.

En general, se admite que, hasta cierto límite, la velocidad de reacción se duplica por cada 10°C de aumento de temperatura. Una vez alcanzado ese límite todo exceso de temperatura suele ser perjudicial porque normalmente se produce la descomposición de los productos de reacción..

c) Las reacciones químicas entre compuestos iónicos en disolución suelen ser más rápidas que en fase sólida.

VERDADERA

En general, suelen producir reacciones lentas aquellas sustancias que exigen la ruptura de enlaces intramoleculares fuertes, como suelen ser los enlaces covalentes; mientras que originan reacciones rápidas aquellas sustancias en las que la ruptura del enlace requiere poca energía.

Se adopta como criterio general, válido en muchas ocasiones, que:

- Las sustancias covalentes dan lugar a reacciones relativamente lentas a temperatura ordinaria.
- Las sustancias iónicas disueltas (los enlaces ya están «rotos» como consecuencia de la disolución) suelen reaccionar rápidamente a temperatura ordinaria.

Además, para que la reacción transcurra con eficacia es preciso que la «superficie de contacto» de los reactivos sea máxima y, así, se faciliten las posibilidades de colisión entre sus moléculas. Esto se consigue cuanto más libres estén dichas moléculas, por lo que los gases y líquidos reaccionan más rápidamente que los sólidos, y éstos, cuanto más finamente estén divididos, reaccionan también más rápidamente.

d) La velocidad de las reacciones químicas, en general, es mayor en las disoluciones concentradas que en las diluidas.

VERDADERA

Cuanto mayor sea la concentración, mayor será el número de moléculas reaccionantes por unidad de volumen y, en consecuencia, aumentará el número de choques eficaces entre ellas y la velocidad de reacción será mayor. Además, la propia ecuación de velocidad es: $v = k \cdot [A]^n$ donde vemos que la velocidad aumentará con la concentración del reactivo (A en este caso) siempre y cuando el orden de reacción sea positivo ($n \geq 0$)