

## EXÁMEN FÍSICA APLICADA Y FISICOQUÍMICA (SEGUNDO CUATRIMESTRE)

**1ª Pregunta:** Para la reacción  $A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$ , y los datos de la tabla a  $25^{\circ}\text{C}$  y 1 atm. Calcular, a) El calor desarrollado al reaccionar 4.5 gr. de A en un recipiente abierto a  $25^{\circ}\text{C}$ . b) Lo mismo pero en un recipiente cerrado a  $90^{\circ}\text{C}$  c) La temperatura final del sistema en este último caso. Capacidad calorífica del calorímetro:  $125.7\text{cal}\cdot\text{K}^{-1}$

	$\Delta H_f(\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$C_p(\text{cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	Masa molecular
A(g)	12.2	9.23	68.2
B(g)	17.8	5.02	40.2
C(g)	20.1	7.18	28

**2ª Pregunta:** Razonar la espontaneidad de los siguientes procesos:

- $A(l) \rightarrow A(l)$  a  $T = 300\text{ K}$ ;  $\mu_{A(l)} = 285 - 2.5T$   $\mu_{A(l)} = 385 - 2.1T$
- Fusión de A a  $83^{\circ}\text{C}$  y 1 atm,  $\mu^{\circ}A(s) = 2200 - 36.1T$ ;  $\mu^{\circ}A(l) = 3100 - 38.7T$  (T en K)
- Disolución de 3 moles de A(s) en 1 Kg agua a  $25^{\circ}\text{C}$  y 1 atm  
 $\Delta G^{\circ}_{298}(\text{disolución}) = 3600 - 1635m$  (molaridad de la disolución)

**3ª Pregunta:** La presión de vapor de un líquido A en función de la temperatura viene dada por la expresión  $\ln P(\text{mmHg}) = 17.1460 - 4100/T$  (T en Kelvin). La  $T$  normal de fusión de A es de  $10^{\circ}\text{C}$ .

- Calcular entalpía de vaporización de A
- Calcular la temperatura normal de ebullición
- Si  $\ln P = 24.6510 - 6200/T$  para A sólido, calcular coordenadas del punto triple.
- ¿Podrá sublimar a 1 atm?
- Sigue la regla de Trouton
- ¿Flotará el sólido?

**4ª Pregunta:** Las sustancias A y B forman disoluciones ideales. Completar la tabla siguiente obtenida para el equilibrio líquido – vapor a 25 °C:

P(mmHg)	540	624		806	
$X_A^L$	0.0		0.528		
$X_A^V$				0.853	1.00

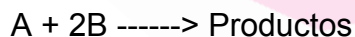
**5ª Pregunta:** La presión de vapor a 25°C del disolvente D (MD = 84 g/mol) y la de una disolución que contiene 7.8 gr. del soluto S en 100 gr. de D son, respectivamente, 35.4 y 35.2 mmHg. Dicho soluto no se disocia en D, pero si en agua en un 75%, dando dos iones. Calcular: a) la Mr De S; b) La temperatura de solidificación de una disolución acuosa de la misma concentración que la anterior ( $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{Kg. /mol}$ ) c) la presión osmótica a 20°C de la disolución del apartado b.

**6ª pregunta.** Dado el siguiente equilibrio químico  $2A(s) + B(g) \rightleftharpoons C(g)$  y los datos de la tabla adjunta, de un  $P_t = 1 \text{ atm}$ .

- completar tabla
- Calcular calor de reacción
- Como se ve afectado el equilibrio si, adicionamos un exceso de A, aumentamos la temperatura , añadimos gas inerte

T(K)	298		313	320
$P_C$				
$P_B$		0.6		
$K_p$	0.27		1.5	

**7ª Pregunta:** Disponemos de los datos que se señalan en la tabla para una reacción tal como.



$V_o \text{ ( mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$	$[A]_o \text{ (M)}$	$[B]_o \text{ (M)}$
$5.7 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
$11.4 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
$22.8 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$

Calcular.

- ¿Cual es la ley de la velocidad?
- Determinar el valor de la constante de velocidad
- Si la concentración inicial de A es 0.05 cuando tardara en reducirse a la mitad considerando que este es el reactivo limitante

RESOLUCIÓN.

**1ª PREGUNTA:**

a)  $\Delta H_{298} = (17.8 + 20.1) - 12.2 = 25.7 \text{ Kcal/mol}$

El calor desarrollado para 4.5 gr de A

$\Delta h_a = 25700(4.5/68.2) = 1695 \text{ cal}$

b) Con kirchoff :

$\Delta H_{363} = 25700 + (7.18 + 5.02 - 9.23)(363 - 298) = 25893 \text{ cal}$

Como es recipiente cerrado es  $\Delta U = \Delta H - \Delta nRT = 25893 - 1.2 \cdot 363 = 25167 \text{ cal/mol}$

$\Delta U = 25167 \cdot (4.5/68.2) = 1660 \text{ cal}$

c) Para determinar la T final se utiliza un calorímetro por lo que:

$0 = \Delta U + C \Delta T/n$ , siendo  $C = C_{\text{calorímetro}} + C_p \text{ productos}$

$0 = 1660 + [(7.18 + 5.02)(4.5/68.2) + 125.7] (T - 363)$   $T = 349.9 \text{ K} = 76.9^\circ\text{C}$

**2ª PREGUNTA:**

- Si sustituimos la temperatura en las expresiones de ambas formas,  $\mu_A(I) < \mu_A(II)$ , por lo que el proceso es NO ESPONTANEO
- Al igual que antes sustituimos la  $T = 356 \text{ K}$ , y  $\mu_{Al} < \mu_{As}$  por lo que la fusión será ESPONTANEA
- Como la densidad del agua es  $1 \text{ Kg/l}$ , la Molaridad de la disolución es  $3 \text{ M}$   
Al sustituirla en la expresión  $\Delta G^\circ_{298}(\text{disolución}) = 3600 - 1635.3 = -1305 \text{ J}$   
ESPONTÁNEO

**3ª PREGUNTA:**

a) con  $\ln P (\text{mmHg}) = 17.1460 - 4100/T$  sacamos la entalpía de vaporización

$\Delta H_v = 4100 \cdot 8.31 = 34071 \text{ J/mol}$

b) con  $P = 760 \text{ mmHg}$   $\ln 760 = 17.1460 - 4100/T$   $T_{\text{eb}} = 390 \text{ K}$

c) igualando ambas expresiones:

$$\ln P \text{ (mmHg)} = 17.1460 - 4100/T$$

$$\ln P = 24.6510 - 6200/T$$

$$T_t = 279.8 \text{ K} \quad P_t = 12.1 \text{ mmHg}$$

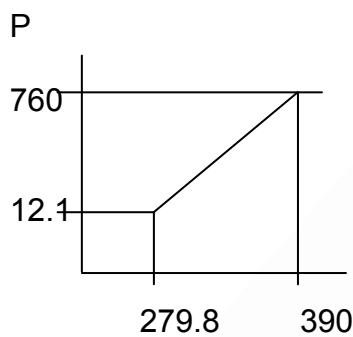
d) no porque  $760 \text{ mmHg} > 12.1 \text{ mmHg}$

e)  $\Delta S_v = \Delta H_v/T_e = 34071/390 = 87.36$  si la cumple.

f) Para ello observamos datos de ebullición y del punto triple,

$$P = 760 \text{ mmHg} \quad T_e = 390 \text{ K}$$

$$P_t = 12.1 \text{ mmHg} \quad T_t = 279.8 \text{ K}$$



Como pendiente positiva  $\Delta V > 0$   
 $V_L > V_S$ ,  $(1/\rho)_L > (1/\rho)_S$ ;  $\rho_L < \rho_S$

El sólido se hunde

#### 4ª PREGUNTA:

P(mmHg)	540	624	<b>720</b>	806	<b>881</b>
$X_A^L$	<b>0.0</b>	<b>0.246</b>	0.528	<b>0.780</b>	<b>1.00</b>
$X_A^V$	0.0	<b>0.348</b>	<b>0.646</b>	0.853	1.00

$P_B^* = 540$  porque en la primera columna vemos que no hay nada de A por lo que todo será B. Además si no hay nada de A en la fase líquida tampoco habrá nada en la fase vapor.  $X_A^V = 0$

Para resolver el resto de columnas nos ayudaremos de acuerdo a las expresiones válidas para disoluciones ideales.

$$P_{AB} = P_B^* + X_A^L (P_A^* - P_B^*)$$

$$1/P_{AB} = 1/P_B^* + X_A^V (1/P_A^* - 1/P_B^*)$$

$$1/806 = 1/540 + 0.853 (1/P_A^* - 1/540) \quad P_A^* = 881 \text{ mmHg}$$

$$624 = 540 + (881 - 540) \cdot X_A^L \quad X_A^L = 0.246$$

$$1/624 = 1/540 + (1/881 - 1/540) X_A^V \quad X_A^V = 0.348$$

$$P = 540 + (881 - 540) \cdot 0.528 \quad P = 720 \text{ mmHg}$$

$$1/720 = 1/540 + (1/881 - 1/540) X_A^V \quad X_A^V = 0.646$$

$$806 = 540 + (881 - 540) \cdot X_A^L \quad X_A^L = 0.780$$

### 5ª PREGUNTA:

Mediante la expresión de la presión osmótica, poniéndola en función de la Mr del soluto.

a)  $35.4 - 35.2 = (35.4 \cdot 84/1000) \cdot (7.8/M_s) \quad M_s = 116 \text{ g/mol}$

b) Con la expresión del descenso crioscópico y el coeficiente de Van't Hoff

$$\Delta T = -iK_f m.$$

$$i = 1 + \alpha(p-1) = 1 + 0.75(2-1) = 1.75$$

$$\Delta T = -1.75 \cdot 1.86 \cdot (7.8/116) = T_f - 0; \quad T_f = -0.22 \text{ °C}$$

c) con  $\pi = i \cdot RCT$

$$\pi = 0.082 \cdot 293 \cdot (7.8/116) \cdot 1.75 = 2.83 \text{ atm}$$

### 6ª PREGUNTA:

Al tener en cuenta solo los gases de la reacción, la constante de equilibrio es:

$$K_p = P_C/P_B$$

Como además se sabe que la  $P_T = P_C + P_B = 1 \text{ atm}$

$$K_p = (1 - P_B) / P_B$$

$$0.27 = (1 - P_B) / P_B \quad P_B = 0.787 \text{ atm} \quad P_C = 0.213 \text{ atm} \quad (1^{\text{a}} \text{ columna})$$

(3ª columna):

$$1.5 = (1 - P_B) / P_B \quad P_B = 0.4 \text{ atm} \quad P_C = 0.6 \text{ atm}$$

2ª columna:

$$P_C = 1 - 0.6 = 0.4 \text{ atm} \quad K_p = 0.4 / 0.6 = 0.667$$

Con la primera columna y con la tercera hallo el calor de reacción, con la ecuación de clausius:

$$\ln(0.27/1.5) = (\Delta H^\circ/2) \cdot (1/313 - 1/298)$$

de aquí  $\Delta H^\circ = 21326$  cal/mol (apartado b)

y ahora con esta ecuación sabiendo el calor de reacción hallo la temperatura de la 2ª columna, junto con la primera:

$$\ln(0.27/0.667) = 21326/2 \cdot (1/T - 1/298) \quad T = 305.7 \text{ K}$$

4ª columna:

$$\ln(K_p/1.5) = (21326/2) \cdot (1/313 - 1/320) \quad K_p = 3.16$$

$$3.16 = P_c/P_B \quad 3.16 = (1-P_B)/P_B \quad P_B = 0.240 \text{ atm}, P_c = 0.760 \text{ atm}$$

c) 1. si adicionamos exceso de A el equilibrio no se ve afectado ya que A no interviene en la reacción.

2. al aumentar T, vemos que aumenta la  $K_p$ , por lo que el equilibrio se desplaza a la derecha.

3. al adicionar un gas inerte, como  $\Delta n = 0$ , no produce ninguna influencia sobre el equilibrio

### 7ª PREGUNTA:

Se resuelve mediante el método de velocidades iniciales:

Así para resolver cual es la ley de velocidad tendremos que determinar el orden parcial de cada uno de los componentes,  $v = K [A]^x [B]^y$ .

Para ello comparamos la primera fila de la tabla con la 2ª

$$V_o(I)/V_o(II) = K [2 \cdot 10^{-3}]^x [4 \cdot 10^{-3}]^y / K [2 \cdot 10^{-3}]^x [8 \cdot 10^{-3}]^y = 5.7 \cdot 10^{-7} / 11.4 \cdot 10^{-7}$$

$$\frac{K [2 \cdot 10^{-3}]^x [4 \cdot 10^{-3}]^y = 5.7 \cdot 10^{-7}}{K [2 \cdot 10^{-3}]^x [8 \cdot 10^{-3}]^y = 11.4 \cdot 10^{-7}} ; \frac{[4 \cdot 10^{-3}]^y}{[8 \cdot 10^{-3}]^y} = 0.5; (0.5)^y = 0.5 \text{ por tanto}$$

y= 1, para que cumpla

Hacemos lo mismo para la 2ª fila con la última:

$$\frac{K [2 \cdot 10^{-3}]^x [8 \cdot 10^{-3}]^y = 11.4 \cdot 10^{-7}}{K [4 \cdot 10^{-3}]^x [8 \cdot 10^{-3}]^y = 22.8 \cdot 10^{-7}} = \frac{[2 \cdot 10^{-3}]^x}{[4 \cdot 10^{-3}]^x} = 0.5; (0.5)^x = 0.5 \text{ por tanto}$$

x = 1, para que cumpla

La ley de la velocidad será:  $v = K [A]^1 [B]^1$ .

Y la reacción será de orden 2 = x+y.

b) el valor de la constante, se haya sustituyendo los datos de una de las filas de la tabla en la ley de velocidad, así si sustituimos los de la 1ª fila:

$$5.7 \cdot 10^{-7} = K [2 \cdot 10^{-3}] [4 \cdot 10^{-3}]; K = 0.0713 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

c) Para una reacción de orden 2

$$t_{1/2} = 1 / [A]_0 K$$

$$t_{1/2} = 1 / 0.05 \cdot 0.0713$$

$$t_{1/2} = 280.505 \text{ s} = 4.67 \text{ min}$$

Fuente: enunciados correspondientes a exámenes de diferentes años de la Universidad de Valencia.