

Problema 3. Oposición Madrid 2015.-

Enunciado aproximado: (Aportado por Hunk. Foro).

a) Se da la ley cinética de $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons 4\text{N}_2 + \text{O}_2$ en s^{-1} . Si la presión inicial es de 205 mmHg , calcular la presión total a los 50 minutos.

b) Se dan ec's elementales indicando que una es lenta y se pide validar el orden de la reacción.

c) Razonar la geometría de N_2O_5 .

a) Nota: El valor de la ley de velocidad usado en el ejercicio, está tomado de un ejercicio similar al no contar con el dato concreto.

$$k = 2,09 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$$

Si la ley de velocidad tiene unidades de t^{-1} , la reacción es de orden 1. Lo podemos comprobar mediante un análisis dimensional.

$$v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]^\alpha \Rightarrow \frac{\text{M}}{\text{s}} = \text{s}^{-1} \cdot \text{M}^\alpha \Rightarrow \frac{\text{M} \cdot \text{s}}{\text{s}} = \text{M}^\alpha \Rightarrow \boxed{\alpha = 1}$$

Por tanto:

$$v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$\frac{-d[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = k \cdot dt \xrightarrow{\text{Integramos}} -\int_0^f \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = k \cdot \int_0^f dt =$$

$$\Rightarrow \ln [N_2O_5]_p = -kt + \ln [N_2O_5]_0 \quad [1]$$

$$\Delta plicando \quad P \cdot V = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} = [] \cdot R \cdot T \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [] = \frac{P}{RT}$$

Sustituyendo en [1]:

$$\ln \left[\frac{P_f(N_2O_5)}{RT} \right] = -k \cdot t + \ln \left[\frac{P_0(N_2O_5)}{RT} \right] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln P_f(N_2O_5) = -k \cdot t + \ln P_0(N_2O_5)$$

$$\ln P_f(N_2O_5) = -2,09 \cdot 10^{-3} \cdot 0,83 + \ln 0,269$$

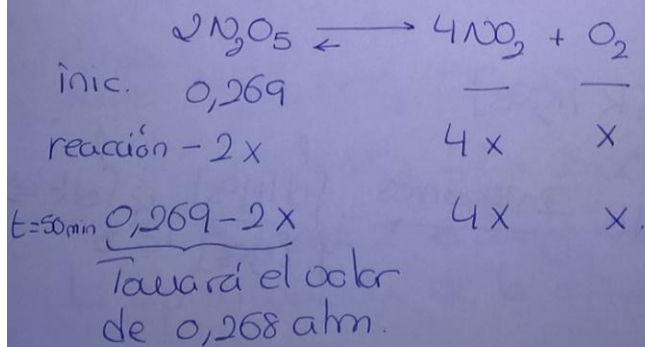
↑

$$t = 50 \text{ min} = 0,83 \text{ h}$$

$$P_0 = 205 \text{ mmHg} = 0,269 \text{ atm.}$$

$$\ln P_f(N_2O_5) = -1,31 \rightarrow P_{f_{N_2O_5}} = 0,268 \text{ atm.}$$

Al cabo de los 50 min, tenemos la siguiente situación:



$$0,269 - 2x = 0,268 \Rightarrow \text{Despejamos el valor de } x:$$

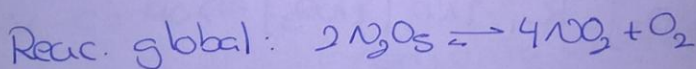
$$x = \frac{0,268 - 0,269}{-2} = 5 \cdot 10^{-4}$$

La presión total del sistema será debido a las 3 especies presentes en el medio. Por tanto:

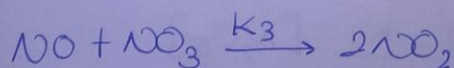
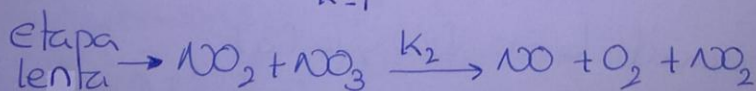
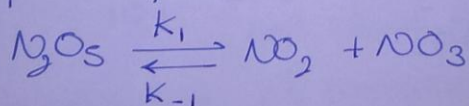
$$P_T = P_{\text{N}_2\text{O}_5} + P_{\text{NO}_2} + P_{\text{O}_2} = 0,269 - 2x + 4x + x = \\ = 0,269 + 3x = 0,269 + 3 \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 0,271 \text{ atm.}$$

$$P_T = 205,58 \text{ mmHg.}$$

b) En un mecanismo por etapas, lo determinante de la velocidad es la etapa más lenta ya que gobierna la velocidad de la reacción global.



Mec. por etapas:



Si la etapa 2 es muy lenta, podemos hacer la aproximación de la etapa limitante \Rightarrow la

veloc. depende de ella.

$$v = k_2 \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] \quad [1]$$

De la primera etapa, podemos obtener la expresión para calcular la concentración del intermediario de reacción NO_3 :

$$[2] \quad K_{eq} = \frac{[\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3]}{[\text{N}_2\text{O}_5]} \Rightarrow [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] = K_{eq} \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$$

Como en la situación de equilibrio químico, la velocidad de la reacción directa es igual a la velocidad de la reacción inversa:

$$\left. \begin{aligned} v_d &= v_i \Rightarrow v_d = k_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] \\ v_i &= k_{-1} \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow k_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] = k_{-1} \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \underbrace{\frac{k_1}{k_{-1}}}_{K_{eq}} = \frac{[\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3]}{[\text{N}_2\text{O}_5]} \quad [3].$$

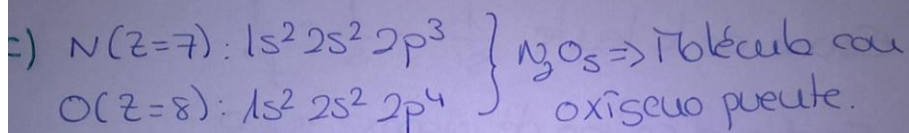
Combinando la ec. [2] y la [3]:

$$[\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$$

Sustituyendo en la ec. de velocidad [1]:

$$v = k_2 \cdot [\text{NO}_2] [\text{NO}_3] = k_2 \cdot \underbrace{\frac{k_1}{k_{-1}}}_{\text{constante}} \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$$

Esta será la cte que nos dan en el ejercicio y queda demostrada la ley de velocidad de esta reacción, donde el orden de la velocidad es $\alpha = 1$.



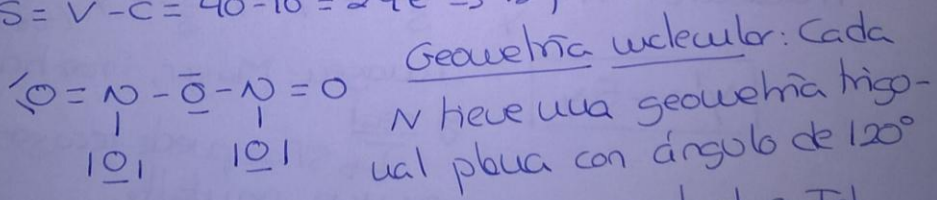
Estructura de Lewis:

$$n = 2 \cdot 8 + 5 \cdot 8 = 56 e^-$$

$$v = 2 \cdot 5 + 6 \cdot 5 = 40 e^-$$

$$c = n - v = 56 - 40 = 16 e^- \Rightarrow 8 \text{ enlaces.}$$

$$s = v - c = 40 - 16 = 24 e^- \Rightarrow 12 \text{ pares solitarios.}$$



e hibridación sp^2 . El oxígeno central es Td con $\alpha = 109^\circ$ e hibridación sp^3 .

• Problema n° 2. Oposiciones Madrid 2015.-

Enunciado aproximado (Aportado por Hunk.Foro)

Objeto a 36 cm de lente convergente de $f' = 30$ cm.

a) Posición imagen y razonar si se puede recoger en una pantalla.

Ecuac. de la lente: $\frac{1}{s'} - \frac{1}{s} = \frac{1}{f'}$

Según el criterio de signos: $s < 0$

$$\frac{1}{s'} - \frac{1}{(-36)} = \frac{1}{30} \Rightarrow \frac{1}{s'} = \frac{1}{30} - \frac{1}{36} = \frac{1}{180}$$

$$\boxed{s' = 180 \text{ cm.}}$$

Aumento: $A = \frac{y'}{y} = \frac{s'}{s} \Rightarrow y' = y \cdot \frac{s'}{s} = y \cdot \frac{180}{(-36)}$

$$\boxed{y' = -5y}$$

Imagen: Mayor, invertida
y real
 \rightarrow Si se puede recoger
en una pantalla.

Dibajo aproximado.

