

OPCIÓN A:

PROBLEMA 1.- El cloruro de nitrosilo es un gas utilizado en la síntesis de productos farmacéuticos. Se descompone a altas temperaturas según el equilibrio:

$2 \text{NOCl (g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO(g)} + \text{Cl}_2(\text{g})$. En un recipiente de 2 litros se introducen 50 g de cloruro de nitrosilo y se calienta a 500°C hasta alcanzar el equilibrio. Si la concentración de monóxido de nitrógeno en el equilibrio es 0,134 M, calcula:

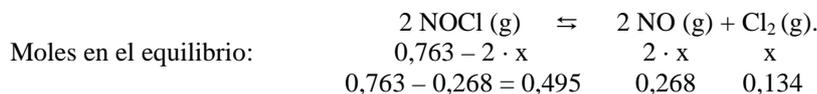
- El grado de disociación del NOCl.
- Las constantes de equilibrio K_c y K_p .
- La presión total.

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$.

Solución:

a) Los moles de NOCl (g) son: $\frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{50 \text{ g}}{65,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,763 \text{ moles}$.

Si la concentración molar del NO en el equilibrio es 0,134 M y el volumen del reactor 2 L, los moles disueltos son: $n(\text{NO}) = M \cdot V = 0,134 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 2 \text{ L} = 0,268 \text{ moles}$, siendo los moles de Cl_2 en el equilibrio la mitad, es decir, 0,134 moles. Luego, en el equilibrio, si "x" son los moles de NOCl que se disocian, los moles de cada especie son:



El grado de disociación, en tanto por ciento, se obtiene multiplicando por 100 el cociente entre los moles de NOCl disociados y los iniciales: $\alpha = \frac{0,268}{0,763} \cdot 100 = 35,124 \%$.

b) La concentración molar de las distintas especies en el equilibrio es:

$$[\text{NOCl}] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,495 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,248 \text{ M}; \quad [\text{NO}] = 0,134 \text{ M}; \quad [\text{Cl}_2] = 0,067 \text{ M}.$$

Llevando estos valores a la constante de equilibrio K_c , se obtiene su valor:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2} = \frac{0,134^2 \cdot 0,067}{0,248^2} = 0,0196.$$

De la relación entre las constantes de equilibrio se obtiene el valor de K_p :

$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, y como $\Delta n = 3 \text{ moles de productos} - 2 \text{ moles de reactivos} = 1$, el valor de K_p después de sustituir valores y operar es:

$$K_p = 0,0196 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 793 \text{ K})^1 = 1,275 \text{ atm}.$$

c) Los moles totales en el equilibrio son la suma de los moles de cada especie, $n_t = 0,897 \text{ moles}$, que llevados a la ecuación de los gases ideales, después de despejar la presión, y sustituyendo las demás variables por sus valores, se obtiene su valor:

$$P_t = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,897 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 793 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 29,164 \text{ atm}.$$

Resultado: a) $\alpha = 35,124 \%$; b) $K_c = 0,0196$; $K_p = 1,275$; c) $29,164 \text{ atm}$.

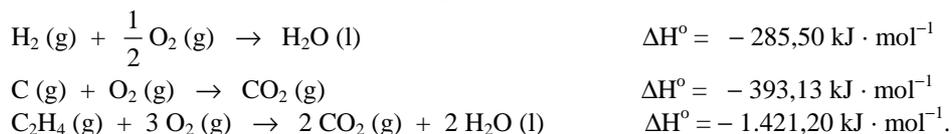
PROBLEMA 2.- Sabiendo que, a 298 K y 1 atm , las entalpías de combustión del hidrógeno, carbono y eteno son, respectivamente, $-285,5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-393,13 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $-1421,2 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Escribe las reacciones correspondientes a las combustiones citadas.
- Calcula la entalpía de formación del eteno.
- Calcula la energía que se desprenderá, en las condiciones de presión y temperatura anteriores, al obtener 40 L de CO_2 mediante combustión del eteno.

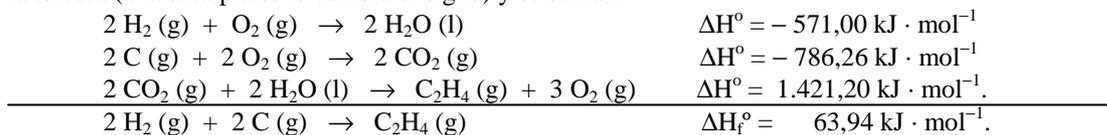
DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) Las reacciones de combustión que se piden son:



b) La entalpía de formación del eteno se obtiene aplicando la ley de Hess a las reacciones anteriores. Para ello, se multiplica por 2 la primera y segunda reacción, incluidas sus entalpías, se invierte la tercera (a la entalpía se le cambia el signo) y se suman:



c) Los moles de CO_2 que se obtienen son:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 40 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 1,64 \text{ moles.}$$

Luego, si al obtenerse 2 moles de CO_2 se desprenden 1.421,20 kJ de energía, la que se desprenderá en la obtención de estos moles de CO_2 serán: $-1.421,20 \text{ kJ} \cdot \frac{1,64 \text{ moles}}{2 \text{ moles}} = -1.165,38 \text{ kJ}$.

Resultado: b) $\Delta H_f^\circ = 63,94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $Q = -1.165,38 \text{ kJ}$.

CUESTIÓN 3.- Dados los electrodos Cd/Cd^{2+} , Al/Al^{3+} y Cu/Cu^{2+} cuyos potenciales normales de reducción son $-0,403 \text{ V}$; $-1,66 \text{ V}$ y $0,52 \text{ V}$, explica si podrá formarse alguna pila en la que el electrodo Cu/Cu^{2+} actúe como ánodo.

Solución:

En una pila siempre se produce la oxidación en el ánodo, y el electrodo que lo constituye es el que posee un potencial estándar de reducción más negativo o menos positivo, pues la especie reductora de su par es la que cede los electrones a la especie oxidante del otro electrodo que es el cátodo. Luego, si el potencial estándar de reducción del par Cu^{2+}/Cu es el único con valor positivo, jamás puede constituir una pila con los otros dos cuyos potenciales estándar de reducción son negativos.

OPCIÓN B:

PROBLEMA 1.- A 298 K disolvemos 6 g de ácido acético ($\text{CH}_3 - \text{COOH}$) en agua suficiente para tener 10 litros de disolución. Sabiendo que el ácido se encuentra ionizado en un $4,3 \%$, calcula:

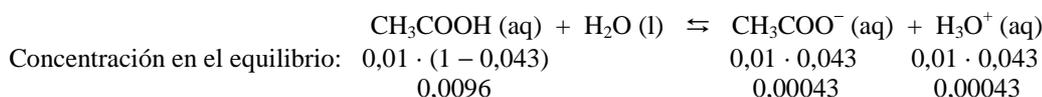
- La concentración de cada una de las especies cuando se alcanza el equilibrio.
- El valor de la constante K_a del ácido acético.
- El pH de la disolución resultante de añadir 5 litros de agua a la disolución anterior.

DATOS: $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$.

Solución:

$$\text{a) La concentración molar de la disolución que se forma es: } M = \frac{6 \text{ g}}{10 \text{ L}} = 0,01 \text{ M.}$$

Al ser el coeficiente de ionización $4,3 \%$, la concentración en el equilibrio de las especies que lo forman son:

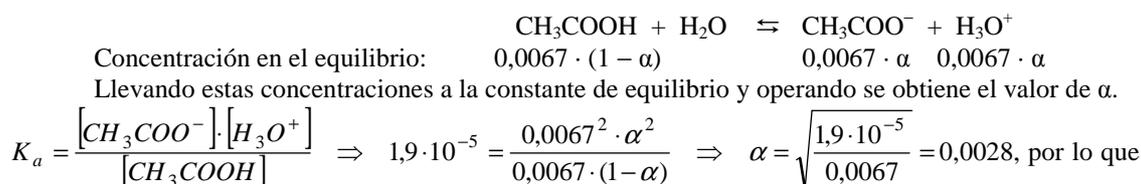


b) Sustituyendo estas concentraciones en la constante ácida, K_a , del ácido y operando sale para K_a el valor: $K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{0,00043 \cdot 0,00043}{0,0096} = 1,9 \cdot 10^{-5}$.

c) Si se diluye la disolución inicial con 5 L de agua, la nueva concentración será:

$$M = \frac{\frac{6 \text{ g}}{60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{15 \text{ L}} = 0,0067 \text{ M}, \text{ y siendo } \alpha \text{ el grado de ionización, la concentración de las especies}$$

en el equilibrio es:



la concentración de iones oxonios es: $[H_3O^+] = 0,0067 \cdot 0,0028 = 1,88 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, correspondiendo un pH a la disolución: $\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log (1,88 \cdot 10^{-5}) = 5 - \log 1,88 = 5 - 0,27 = 4,73$.

Resultado: a) $[CH_3COOH] = 0,0096 \text{ M}$; $[CH_3COO^-] = [H_3O^+] = 0,00043 \text{ M}$; b) $K_a = 1,9 \cdot 10^{-5}$; c) **pH = 4,73**.

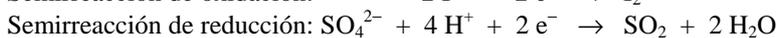
PROBLEMA 2.- El ácido sulfúrico (tetraoxosulfato (VI) de hidrógeno) reacciona con el yoduro de hidrógeno para dar yodo molecular, dióxido de azufre y agua.

- Ajusta la ecuación iónica y la molecular por el método del ion-electrón.
- Calcula el rendimiento de la reacción si se obtienen 250 mL de dióxido de azufre, medidos a 20°C y 0,95 atm, a partir de la reacción de 200 mL de ácido sulfúrico 0,2 M con un exceso de yoduro de hidrógeno.

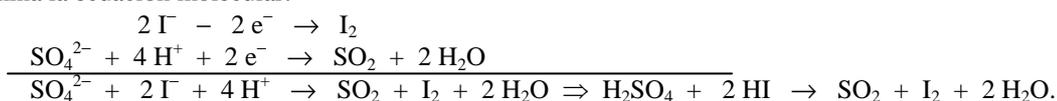
DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción ajustadas atómica y eléctricamente son:



Sumando ambas semirreacciones se obtiene la ecuación iónica ajustada, a partir de la cuál se determina la ecuación molecular:



b) Los moles de dióxido de azufre que se obtienen son:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,95 \text{ atm} \cdot 0,250 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}} = 0,01 \text{ moles.}$$

Los moles de ácido sulfúrico que se utilizan en la reacción son:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = M \cdot V = 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,2 \text{ L} = 0,04 \text{ moles.}$$

Como la estequiometría de la ecuación química indica que un mol de ácido produce un mol de dióxido de azufre, debían haberse obtenidos 0,04 moles de dióxido en vez de los 0,01 moles, por lo que el

rendimiento de la reacción expresado en tanto por ciento es: $r = \frac{0,01}{0,04} \cdot 100 = 25 \%$.

Resultado: $r = 25 \%$.

CUESTIÓN 3.- Justifica el signo (positivo o negativo) de la variación de entropía y de entalpía de una reacción química sabiendo que esta se produce espontáneamente a temperaturas elevadas, pero que no lo hace a baja temperatura.

Solución:

La espontaneidad de una reacción viene dada por el valor negativo de su energía libre de Gibbs, que se obtiene de la expresión $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$.

Si ha de cumplirse que $\Delta G < 0$ para que la reacción sea espontánea a altas temperaturas, se deduce de la expresión anterior que el sustraendo ha de ser mayor que el minuendo, lo que se cumple para ΔH y ΔS positivos. En efecto, si ΔH es positivo y ΔS negativo, se cumple que el término $T \cdot (-\Delta S)$ sería positivo y se sumaría a ΔH , resultando que $\Delta G > 0$, y la reacción no sería espontánea. Si ΔH es negativo y también lo es ΔS , el término $T \cdot (-\Delta S)$ se sumaría a ΔH y resultaría que $\Delta G > 0$ a altas temperaturas, no siendo la reacción espontánea. Si ΔH es negativo y ΔS es positivo, se restaría una cantidad a otra negativa y a cualquier temperatura sería $\Delta G < 0$ y la reacción espontánea. Luego, para que se cumpla lo expuesto en el enunciado, tanto la variación de entalpía como la de entropía han de ser positiva.