

## OPCIÓN A

**PROBLEMA 1.-** 2,50 moles de NOCl puro se introdujeron en un reactor de 1,50 litros a 400 °C. Una vez alcanzado el equilibrio, se comprobó que el 28,0% del NOCl inicial se había disociado según la reacción  $2 \text{NOCl (g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO (g)} + \text{Cl}_2 \text{(g)}$ . Calcula:

- La constante de concentraciones  $K_c$  para este equilibrio.
- La presión total en el equilibrio.
- La constante de presiones  $K_p$  para este equilibrio.

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

Solución:

a) La concentración de NOCl al inicio es:  $[\text{NOCl}] = \frac{n \text{ moles}}{V \text{ (L)}} = \frac{2,5 \text{ moles}}{1,5 \text{ L}} = 1,67 \text{ M}$ ;

Conocido el grado de disociación, tanto por 1 que reacciona,  $\alpha = 0,28$ , las concentraciones de los gases al inicio y en el equilibrio son:

	$2 \text{NOCl (g)}$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{NO (g)}$	+	$\text{Cl}_2 \text{(g)}$
Concentración inicial:	1,67		0		0
Concentración en equilibrio:	$1,67 \cdot (1 - 0,28)$		$1,67 \cdot 2 \cdot 0,28$		$1,67 \cdot 0,28$
	1,2		0,935		0,468

Sustituyendo estas concentraciones en la constante de equilibrio  $K_c$ , y operando se tiene su valor:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2} = \frac{0,935^2 \cdot 0,468}{1,2^2} = 0,284.$$

b) Los moles de cada una de las especies en el equilibrio se halla de su concentración:

$$n(\text{NOCl}) = M \cdot V = 1,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 1,5 \text{ L} = 1,8 \text{ moles};$$

$$n'(\text{NO}) = M' \cdot V' = 0,935 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 1,5 \text{ L} = 1,4 \text{ moles};$$

$$n''(\text{NOCl}) = M'' \cdot V'' = 0,468 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 1,5 \text{ L} = 0,7 \text{ moles}.$$

La suma total de moles en el equilibrio son:  $1,8 + 1,4 + 0,7 = 3,9$  moles, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales, después de despejar la presión, sustituir las demás variables por sus valores y operando, se obtiene el valor:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_t = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{3,9 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K}}{1,5 \text{ L}} = 143,48 \text{ atm}.$$

c) De la relación  $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$  siendo  $\Delta n = 3 - 2 = 1$ , sale para  $K_p$ , sustituyendo valores y operando:  $K_p = 0,284 \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K})^1 = 15,67$ .

**Resultado: a)  $K_c = 0,284$ ; b)  $P_t = 143,48 \text{ atm}$ ; c)  $K_p = 15,67$ .**

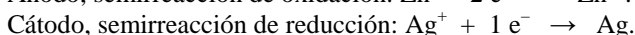
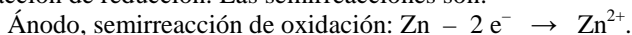
**CUESTIÓN 3.-** Se dispone de dos barras metálicas, una de plata, y otra de cinc. También se dispone de las sales de nitrato de estos elementos y cloruro de potasio, material de vidrio adecuado y un voltímetro con conexiones eléctricas. Escribe las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo de dicha pila indicando qué especie se oxida y cuál se reduce.

**DATOS:**  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,79 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ .

Solución:

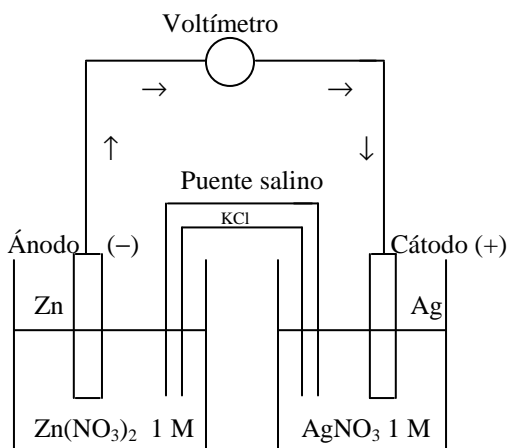
El ánodo lo forma la especie cuyo potencial estándar de reducción es menos positivo o más negativo, mientras que el cátodo lo constituye la especie con potencial estándar de reducción menos negativo o más positivo. Es decir, el ánodo lo constituye la barra de cinc y el cátodo la de plata.

En el ánodo se produce la semirreacción de oxidación, mientras que en el cátodo tiene lugar la semirreacción de reducción. Las semirreacciones son:



Se oxida el cinc y se reduce la plata.

Una representación de la pila es:



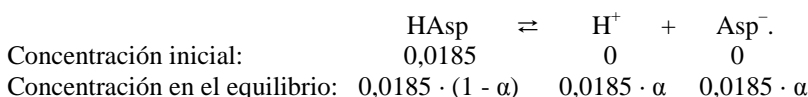
**PROBLEMA 2.-** La Aspirina (ácido acetilsalicílico,  $C_9H_8O_4$ ) es un ácido monoprótico débil, al cual podemos representar abreviadamente como HAsp, que da lugar al equilibrio de disociación  $HAsp \rightleftharpoons H^+ + Asp^-$ . Para determinar experimentalmente su constante de disociación, un estudiante disolvió 2,00 g de aspirina en 600 mL de agua encontrando que el pH de la disolución era 2,61. Calcula:

- El valor de la constante de ionización  $K_a$  de la aspirina.
  - El grado de ionización de la misma en la disolución preparada por el estudiante.
  - ¿Qué pH se habría medido si el alumno hubiese disuelto los 2,00 g de Aspirina en 1,00 L de agua?
- DATOS:**  $A_r(C) = 12 \text{ u}$ ;  $A_r(O) = 16 \text{ u}$  y  $A_r(H) = 1 \text{ u}$ .

Solución:

b) La concentración inicial de la disolución es:  $M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{2,0 \text{ g}}{180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0115 \text{ M}$ .

Si el pH de la disolución es 2,61, ello significa que la concentración de protones en el equilibrio es:  $[H^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,61} = 10^{0,39} \cdot 10^{-3} = 2,45 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , que es también la concentración del anión  $Asp^-$ . La concentración de las distintas especies al inicio y en el equilibrio son:



Al ser la concentración de protones  $2,45 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , el grado de ionización de la aspirina es:

$$2,45 \cdot 10^{-3} = 0,0185 \cdot \alpha \text{ de donde } \alpha = \frac{2,45 \cdot 10^{-3}}{0,0185} = 0,132, \text{ que expresado en tanto por ciento es } \alpha = 13,2.$$

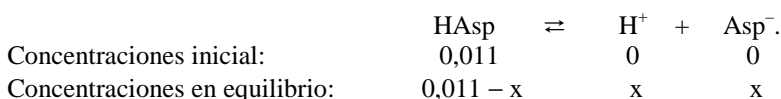
a) La concentración de la aspirina en el equilibrio es  $0,0185 \cdot (1 - 0,132) = 0,0161 \text{ M}$ , y llevando la concentración de las distintas especies a la constante ácida de la aspirina y operando, se tiene el valor:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [Asp^-]}{[HAsp]} = \frac{2,45^2 \cdot (10^{-3})^2}{0,0161} = 3,73 \cdot 10^{-4}.$$

c) La concentración de la nueva disolución de aspirina es:

$$[HAsp] = \frac{n \text{ (moles)}}{V \text{ (L)}} = \frac{2 \text{ g}}{180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,011 \text{ M}.$$

Llamando x a los moles de disolución que se disocian, la concentración de las distintas especies al inicio y en el equilibrio son:



que sustituidas en la constante ácida de la aspirina, despreciando x en el denominador y operando, resulta:

$$K_a = \frac{[Asp^-] \cdot [H^+]}{[HAsp]} \Rightarrow 3,73 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{0,011-x} \Rightarrow x = \sqrt{3,73 \cdot 10^{-6} \cdot 0,011} = 2,0 \cdot 10^{-3} M, \text{ siendo el pH}$$

que corresponde a la disolución:  $\text{pH} = -\log [H^+] = -\log 2,0 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 2,0 = 3 - 0,34 = 2,66$ .

**Resultado: a)  $K_a = 3,73 \cdot 10^{-3}$ ; b)  $\alpha = 13,2$ ; c)  $\text{pH} = 2,66$ .**

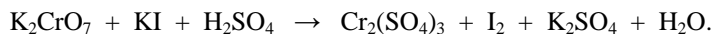
### OPCIÓN B

**PROBLEMA 1.-** El dicromato de potasio (heptaoxidocromato (VI) de potasio) (heptaoxidodicromato de dipotasio) es un oxidante fuerte que se utiliza en algunos preparados para proteger la madera. Este compuesto reacciona con el yoduro de potasio y el ácido sulfúrico (tetraoxosulfato (VI) de hidrógeno) (dihidroxidodioxidoazufre), obteniéndose como productos sulfato de cromo (III) (tetraoxosulfato (VI) de cromo (III)) (tris(tetraoxidosulfato) de dicromo), yodo molecular, sulfato de potasio (tetraoxosulfato (VI) de potasio) (tetraoxidosulfato de dipotasio) y agua.

- Ajusta la ecuación iónica y molecular por el método del ión-electrón.
- Escribe las parejas de oxidante-reductor y oxidado-reducido.
- Sabiendo que al reaccionar 157 mL de una disolución de dicromato de potasio, con suficiente yoduro de potasio y ácido sulfúrico, se obtienen 7,62 g de yodo molecular, calcula la concentración de dicha disolución.

**DATOS:**  $A_r(\text{I}) = 127 \text{ u}$ .

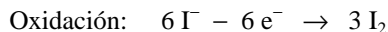
Solución:



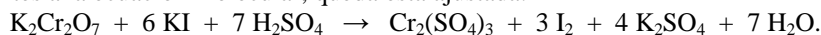
Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3 y sumándolas para eliminar los electrones intercambiados, se obtiene la reacción iónica ajustada:



$6 \text{I}^- + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{I}_2 + 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$ . Llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, queda esta ajustada.



b) Oxidante es la especie que provoca la oxidación reduciéndose él, mientras que reductor es la especie que reduce a otra oxidándose él. Luego, la pareja oxidante-reductor es  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -KI, y la pareja oxidada-reducida es  $\text{I}_2$ - $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ .

c) Los moles de  $\text{I}_2$  que se obtienen son:  $n(\text{I}_2) = \frac{\text{moles}}{\text{masa molar}} = \frac{7,62 \text{ g}}{254 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,03 \text{ moles}$ , y al

ser la estequiometría de la reacción 1 a 3, 1 mol de dicromato de potasio producen 3 moles de yodo, los moles de dicromato en la disolución han de ser la tercera parte de los de yodo, es decir, 0,01 moles. Luego, la concentración de dicromato empleado en la reacción de oxidación del yoduro potásico es:

$$M = \frac{n(\text{moles})}{V(\text{L})} = \frac{0,01 \text{ moles}}{0,157 \text{ L}} = 0,0637 \text{ M}.$$

**Resultado: c) 0,0637 M.**

**CUESTIÓN 2.-** Sólo UNA de las siguientes afirmaciones es FALSA. Identifícala razonando todas tus respuestas.

- El cloruro de potasio (KCl) conduce la electricidad en estado fundido.
- A temperatura ambiente, todas las sustancias covalentes son gases.
- El diamante, siendo una sustancia covalente, tiene un punto de fusión muy alto.
- Todos los metales son buenos conductores de la electricidad.

Solución:

a) Verdadera. Al encontrarse fundido los iones gozan de cierta libertad de movimiento y es por ello por lo que son conductores de la electricidad en este estado. Se desplazan hacia los electrodos correspondientes descargándose.

b) Falsa. En estas condiciones hay sustancias covalentes moleculares, como lo son el  $I_2$ ,  $P_4$ , naftaleno y otras que en condiciones de temperatura ambiente son sólidos. Las sustancias covalentes atómicas, también son sólidos a temperatura ambiente, siendo algunas de ellas, el grafito, diamante, SiC,  $SiO_2$  etc.

c) Verdadera. El diamante es una sustancia covalente atómica, constituido solo por átomos de carbono que forman una red cristalina, siendo un sólido con temperatura de fusión muy elevada.

d) Verdadera. Los metales en estado sólido son buenos conductores de la electricidad, pues sus electrones de valencia gozan de gran movilidad entre las bandas de valencia del metal.

**CUESTIÓN 3.- En el equilibrio  $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ , [ $\Delta H^\circ = 92,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ], indica razonadamente el cambio que se producirá cuando:**

- a) Se eleva la temperatura;**
- b) Se añade más gas cloro a la mezcla de reacción;**
- c) Se extrae  $PCl_3$  de la mezcla de reacción;**
- d) Se incrementa la presión total del sistema.**

Solución:

a) Al elevar la temperatura el equilibrio evoluciona en el sentido en el que se produce absorción de calor, es decir, hacia el sentido endotérmico de la reacción. Por tratarse de una reacción endotérmica, un aumento de la temperatura provoca un aumento de la concentración de  $Cl_2$  y  $PCl_3$ , es decir, el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

b) La introducción de más  $Cl_2$  al equilibrio aumenta su concentración, y la reacción recupera el equilibrio haciendo reaccionar  $Cl_2$  y  $PCl_3$  para formar  $PCl_5$ , es decir, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, provocando una disminución de la concentración de  $PCl_3$ .

c) Al retirar  $PCl_3(g)$  disminuye su concentración y en consecuencia su número de moléculas por unidad de volumen, restableciéndose el equilibrio al descomponerse más  $PCl_5$  para producir la sustancia retirada, es decir, el equilibrio se desplaza hacia la derecha, hacia la formación de los productos de reacción, disminuyendo la concentración de  $PCl_5$ .

d) Un aumento de la presión provoca una disminución del volumen del reactor, por lo que, debido a la disminución de capacidad producido, el sistema reacciona haciendo que el equilibrio se desplace en el sentido en el que se produce una disminución del número de moles, es decir, en el sentido en el que aparece menor cantidad de materia, hacia la izquierda, aumentando por ello la cantidad de  $PCl_5$ .