

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- La entalpía de combustión del benceno es $-3.267,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calcula:

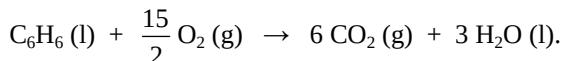
a) El valor de la entalpía de formación del benceno líquido.

b) La energía implicada en la combustión de 100 g de benceno líquido.

DATOS: $\Delta H_f^\circ [\text{CO}_2 (\text{g})] = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O} (\text{l})] = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

a) La ecuación ajustada correspondiente a la combustión del benceno es:



La variación de entalpía de la reacción de combustión se determina por la expresión:

$$\begin{aligned} \Delta H_c^\circ &= \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = 6 \cdot \Delta H_f^\circ [\text{CO}_2 (\text{g})] + 3 \cdot \Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O} (\text{l})] - \Delta H_f^\circ [\text{C}_6\text{H}_6 (\text{l})] \Rightarrow \\ &\Rightarrow \Delta H_f^\circ [\text{C}_6\text{H}_6 (\text{l})] = 6 \cdot \Delta H_f^\circ [\text{CO}_2 (\text{g})] + 3 \cdot \Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O} (\text{l})] - \Delta H_c^\circ \Rightarrow \\ &\Rightarrow \Delta H_f^\circ [\text{C}_6\text{H}_6 (\text{l})] = [6 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,8) - (-3.267,4)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

b) Los moles de benceno que se queman son $100 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{78 \text{ g}} = 1,28 \text{ moles}$, que si se multiplican por la entalpía de combustión de un mol, se obtiene el calor que se desprende:

$$1,28 \text{ moles} \cdot \frac{-3.267,4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} = -4.182,27 \text{ kJ}.$$

Resultado: a) $\Delta H_f^\circ = 49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $Q = -4.182,27 \text{ kJ}$.

CUESTIÓN 2.- Define los siguientes conceptos:

a) Enlace covalente, enlace iónico y enlace metálico.

b) Principio de máxima multiplicidad de Hund y principio de exclusión de Pauli.

Solución:

a) Enlace covalente es la atracción que ejerce un par de electrones, compartidos por dos átomos, sobre los núcleos de ambos para mantenerlos unidos.

Enlace iónico es la unión entre iones positivos y negativos entre los que aparece una fuerza electrostática para formar un compuesto cristalino.

Enlace metálico es la fuerza que une los átomos metálicos en sus redes cristalinas metálicas, a la que deben su estabilidad y propiedades.

b) El principio de máxima multiplicidad de Hund dice: los electrones que ocupan orbitales degenerados, con la misma energía, lo hacen mientras sea posible, en orbitales diferentes y con espines paralelos.

El principio de exclusión de Pauli dice: dos electrones de un mismo átomo no pueden tener los cuatro números cuánticos iguales.

PROBLEMA 3.- Una disolución 0,064 M de un ácido monoprótico, de masa molecular 60,06 g $\cdot \text{mol}^{-1}$, tiene un pH de 3,86. Responde razonadamente las siguientes cuestiones:

a) ¿Cuántos gramos hay en 150 mL de dicha disolución?

b) ¿Cuál es el valor de la constante de acidez?

c) ¿Se trata de un ácido fuerte o débil?

Solución:

a) Despejando de la definición de molaridad los moles, sustituyendo las demás variables por sus valores y operando se tiene el valor: $n = M \cdot V = 0,064 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,150 \text{ L} = 0,0096 \text{ moles}$, a los que corresponden la masa $0,0096 \text{ moles} \cdot \frac{60,06 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,58 \text{ g}$.

b) Siendo HA la fórmula molecular del ácido monoprótico, su ionización es:

$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$, y por ser el pH de la disolución 3,86, la concentración de iones A^- , igual a la de H_3O^+ , tienen el valor: $[A^-] = [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,86} = 10^{0,14} \cdot 10^{-4} = 1,38 \cdot 10^{-4} M$.

Conocida la concentración de los iones oxonios en el equilibrio, restándosela a la inicial del compuesto orgánico, se obtiene su concentración en el equilibrio: $[HA] = 0,064 M - 0,00014 M = 0,06386 M$.

Llevando las concentraciones de cada especie a la constante de acidez del ácido, se tiene su valor: $K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} = \frac{1,38^2 \cdot 10^{-8} M^2}{0,06386 M} = 2,98 \cdot 10^{-9} M$.

c) Por ser muy pequeña su ionización y, por ello, el valor de su constante de acidez, el ácido es muy débil.

Resultado: a) 0,58 g; b) $K_a = 2,98 \cdot 10^{-9}$; c) Muy débil.

OPCIÓN B

PROBLEMA 3.- La constante de equilibrio K_p para la reacción $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ es de 1,05 a la temperatura de 250 °C. La reacción se inicia con una mezcla de PCl_5 , PCl_3 y Cl_2 cuyas presiones parciales son 0,177 atm, 0,223 atm y 0,111 atm respectivamente. Determina:

- El valor de K_c a dicha temperatura.
- Las concentraciones de todas las especies presentes una vez alcanzado el equilibrio.

Solución:

- De la relación entre las constantes de equilibrio, se despeja K_c , se sustituyen valores y se opera en las condiciones del problema, obteniéndose el valor:

$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{\text{incremento } n}$, donde incremento n = suma de moles de productos menos suma de moles de reactivos = $2 - 1 = 1$.

$$K_c = 1,05 \text{ atm} (0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 523 K)^{-1} = 0,0245 M.$$

- Llevando las presiones parciales dadas a la constante de equilibrio K_p se obtiene el valor de Q_p , y si es igual que el valor de K_p indica que la mezcla se encuentra en equilibrio, si es mayor indica que han de reaccionar PCl_3 y Cl_2 para formar PCl_5 hasta alcanzar el equilibrio, y si es menor indica que ha de descomponerse PCl_5 para formar más cantidad de PCl_3 y Cl_2 hasta llegar al equilibrio.

$Q_p = [P_p(PCl_3) \cdot P_p(Cl_2)]/P_p(PCl_5) = (0,223 \text{ atm} \cdot 0,111 \text{ atm})/0,177 \text{ atm} = 0,14 \text{ atm}$, lo que pone de manifiesto que, por ser menor que K_p , la mezcla ha de desplazarse hacia la derecha hasta alcanzar el equilibrio.

Suponiendo que la presión parcial del PCl_5 disminuye en x atm, las de PCl_3 y Cl_2 se incrementan en x atm, luego, llevando estos valores a la constante de equilibrio y resolviendo la ecuación de segundo grado que aparece, sale el valor.

$$K_p = [P_p(PCl_3) \cdot P_p(Cl_2)]/P_p(PCl_5); 1,05 = (0,223 + x) \cdot (0,111 + x)/(0,177 - x);$$

$$0,186 - 1,05x = 0,025 + 0,111x + 0,223x + x^2; x^2 + 1,38x - 0,161 = 0.$$

$$x = 0,1075 \text{ atm, siendo las nuevas presiones parciales en el equilibrio:}$$

$$P_p(PCl_5) = 0,177 - 0,1075 = 0,0695 \text{ atm; } P_p(PCl_3) = 0,223 + 0,1075 = 0,3305 \text{ atm;}$$

$$P_p(Cl_2) = 0,111 + 0,1075 = 0,2185 \text{ atm.}$$

Despejando de la ecuación de los gases ideales el cociente moles/V, sustituyendo valores y operando, se obtiene la concentración de cada gas en el equilibrio:

$$n/V = P_p(PCl_5)/(R \cdot T) = 0,0695 \text{ atm}/(0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 523) = 0,0016 M.$$

$$n/V = P_p(PCl_3)/(R \cdot T) = 0,3305 \text{ atm}/(0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 523) = 0,0077 M$$

$$n/V = P_p(Cl_2)/(R \cdot T) = 0,2185 \text{ atm}/(0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 523) = 0,0051 M.$$

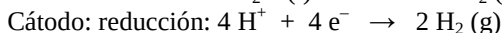
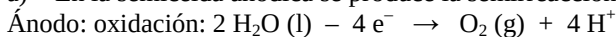
Resultado: $K_c = 0,0245$; $[PCl_5] = 0,0016 M$; $[PCl_3] = 0,0077 M$; $[Cl_2] = 0,0051 M$.

CUESTIÓN 4.- Se pasa durante 7,44 horas una corriente de 1,26 A, a través de una celda electrolítica que contiene ácido sulfúrico diluido obteniéndose oxígeno e hidrógeno.

- ¿Qué proceso tendrá lugar en cada semicelda?
- ¿Qué volumen de gases se generará medidos en condiciones normales?

Solución:

a) En la semicelda anódica se produce la semirreacción de oxidación:



b) De las leyes de Faraday se deduce la expresión $m = (M \cdot I \cdot t)/(n \cdot F)$, donde sustituyendo valores y operando, sale para la masa de oxígeno en el ánodo el valor:

$$m = (32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1,26 \text{ A} \cdot 26.784 \text{ s})/(4 \cdot 96.500 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}) = 2,8 \text{ g}, \text{ a los que corresponden un número de moles: } n = (\text{masa})/M = 2,8 \text{ g}/(32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 0,0875 \text{ moles}.$$

La masa y moles de hidrógeno desprendido del cátodo son, procediendo como en el caso anterior:

$$m = (4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1,26 \text{ A} \cdot 26.784 \text{ s})/(4 \cdot 96.500 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}) = 0,35 \text{ g}, \text{ a los que corresponden un número de moles: } n = (\text{masa})/M = 0,35 \text{ g}/(2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 0,175 \text{ moles}.$$

Llevando los moles de cada gas a la ecuación de estado de los gases ideales, despejando el volumen y operando en las condiciones del problema, se obtiene para los gases el mismo volumen (son los mismos moles):

$$V = n \cdot R \cdot T/P = 0,0875 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}/1 \text{ atm} = 1,96 \text{ L}.$$

$$V = n \cdot R \cdot T/P = 0,175 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}/1 \text{ atm} = 3,92 \text{ L}.$$

CUESTIÓN 5.- El tricloruro de fósforo reacciona con cloro para dar pentacloruro de fósforo según la siguiente reacción: $\text{PCl}_3 \text{ (g)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_5 \text{ (g)}$ $\Delta H^\circ = -88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Una vez alcanzado el equilibrio químico, explica cómo se modificará el mismo si:

- a) Se aumenta la temperatura.**
- b) Se disminuye la presión total.**
- c) Se añade gas cloro.**
- d) Se introduce un catalizador adecuado.**

Solución:

a) Al elevar la temperatura el equilibrio evoluciona en el sentido en el que se produce absorción de calor, es decir, en el sentido endotérmico de la reacción. Por tratarse de una reacción exotérmica, un aumento de la temperatura provoca un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda.

b) Una disminución de la presión provoca un aumento del volumen del reactor, por lo que, debido al aumento de capacidad producido, disminuye la concentración de los gases y, por ello, decrece el número de moléculas por unidad de volumen. Ante esta perturbación, el sistema evoluciona haciendo que se descomponga PCl_5 para producir PCl_3 y Cl_2 y hacer crecer así el número de moléculas por unidad de volumen, es decir, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se aparece un aumento de materia, del número de moles, hacia la izquierda.

c) La introducción del reactivo Cl_2 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 derecha.

d) La introducción de un catalizador no provoca desplazamiento alguno en el equilibrio de la reacción pues, al actuar sólo sobre la energía de activación de las reacciones directa e inversa, lo que provoca es un aumento de sus velocidades y, por ello, un menor tiempo en alcanzar el equilibrio.