

OPCIÓN A

PROBLEMA 2.- El COCl_2 gaseoso se disocia a 1000 K según la reacción:



- Calcula K_p cuando la presión de equilibrio es de 1 atm y el porcentaje de disociación es del 49,2 %.
- Si la energía libre estándar (a 25 °C y 1 atm) del equilibrio de disociación es $\Delta G^\circ = 73,1 \text{ kJ}$, calcula las constantes K_p y K_c para el equilibrio anterior a 25 °C.

DATOS: $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

a) Tomando como partida 1 mol de COCl_2 , al disociarse 0,492 moles, los moles iniciales y en el equilibrio de las distintas especies son:

	$\text{COCl}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Moles iniciales:	1		0		0
Moles en el equilibrio:	$1 - 0,492 = 0,508$		0,492		0,492

Los moles totales en el equilibrio son: $n_t = 0,508 + 0,492 + 0,492 = 1,492$ moles, siendo las fracciones molares de los gases en el equilibrio:

$$\chi_{\text{COCl}_2} = \frac{0,508 \text{ moles}}{1,492 \text{ moles}} = 0,34; \quad \chi_{\text{CO}} = \chi_{\text{Cl}_2} = \frac{0,492 \text{ moles}}{1,492 \text{ moles}} = 0,33, \text{ y las correspondientes presiones}$$

parciales: $P_{\text{COCl}_2} = \chi_{\text{COCl}_2} \cdot P = 0,34 \cdot 1 \text{ atm} = 0,34 \text{ atm}$; $P_{\text{CO}} = P_{\text{Cl}_2} = \chi_{\text{CO}} \cdot P = 0,33 \cdot 1 \text{ atm} = 0,33 \text{ atm}$

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{COCl}_2}} = \frac{0,33 \text{ atm} \cdot 0,33 \text{ atm}}{0,34 \text{ atm}} = 0,32 \text{ atm}.$$

b) La energía libre de Gibbs y la constante de equilibrio K_c y K_p se encuentran relacionadas por las expresiones: $\Delta G^\circ = -R \cdot T \ln K_c$ y $\Delta G^\circ = -R \cdot T \ln K_p$.

Utilizando una cualquiera de ellas se determina la correspondiente constante de equilibrio, y por la relación que existe entre ellas se determina la otra.

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \ln K_c \Rightarrow \ln K_c = \frac{-\Delta G^\circ}{R \cdot T} = \frac{-73,1 \text{ kJ}}{8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = -29,52, \text{ y tomando}$$

antilogaritmo: $K_c = e^{-29,52} = 1,51 \cdot 10^{-13} \text{ mol}.$

De la relación entre K_p y K_c : $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ siendo Δn moles productos menos moles reactivos: $\Delta n = 2 - 1 = 1$, se tiene:

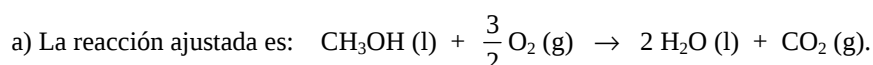
$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \Rightarrow K_p = 1,51 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}) = 3,69 \cdot 10^{-12} \text{ atm}.$$

Resultado: a) $K_p = 0,32 \text{ atm}$; b) $K_c = 1,51 \cdot 10^{-13} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$; $K_p = 3,69 \cdot 10^{-12} \text{ atm}.$

CUESTIÓN 1.- a) Se tiene la reacción, no ajustada, $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g})$, en la que, a presión constante, se desprenden 725,5 kJ por cada mol de metanol que reacciona. Calcula ΔH cuando: 1) en el proceso se obtienen 4 moles de $\text{CO}_2(\text{g})$; 2) la dirección de la reacción se invierte (los reactivos se convierten en productos y los productos en reactivos) y se obtienen 2 moles de $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$.

b) ¿Cuál o cuáles de las siguientes sustancias tienen valor de entalpía de formación estándar distinta de cero a 25 °C y 1 atm de presión: Fe (s), Ne (g), H (g), $\text{CH}_4(\text{g})$ y Hg? Razona las respuestas.

Solución:



1) Si por cada mol de metanol que se consume en la reacción se forma un mol de CO_2 y se desprenden 725,5 kJ, para obtener 4 moles de CO_2 se necesita partir de 4 moles de metanol y en este caso se desprenden $4 \cdot 725,5 \text{ kJ} = 2902 \text{ kJ}$, es decir, $\Delta H_c^\circ = -2902 \text{ kJ}.$

2) Si se invierte la reacción, en vez de desprenderse calor hay que comunicarlo, es decir, para la reacción $2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{CO}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} (\text{l}) + \frac{3}{2} \text{O}_2 (\text{g})$, inversa de la anterior, ΔH_r° tiene el mismo valor pero signo cambiado, es decir, $\Delta H_r^\circ = 725,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, por lo que hay que comunicar a un mol de CO_2 para que se produzca la reacción 725,5 kJ.

Como por cada mol de CO_2 que reacciona se produce un mol de CH_3OH y hay que comunicar 725,5 kJ, para obtener 2 moles de CH_3OH , hay que emplear 2 moles de CO_2 y suministrar a la reacción $2 \cdot 725,5 \text{ kJ} = 1451 \text{ kJ}$, es decir, $\Delta H_r = 1451 \text{ kJ}$.

b) Las sustancias con entalpía de formación estándar cero son los elementos químicos, siendo distinto de cero las entalpías de formación estándar de cualquier otra sustancia que no sea elemento químico.

De las sustancias propuestas, sólo el metano, CH_4 , tiene entalpía de formación estándar distinta de cero.

Resultado: a) 1) $\Delta H_c = -2902 \text{ kJ}$; 2) $\Delta H_r = 1451 \text{ kJ}$; b) $\text{CH}_4 (\text{g})$.

CUESTIÓN 2.- a) Describe las características del enlace en las moléculas de cloruro de hidrógeno y yoduro de hidrógeno.

b) Compara razonadamente la polaridad de ambas.

c) Señala cuál de ellas tendrá más carácter ácido en estado gaseoso, según la teoría de Brönsted.

Solución:

a) Ambas moléculas están constituidas por un átomo de halógeno, cloro y yodo, unido a un átomo de hidrógeno. En cada molécula, cada uno de los átomos aporta un electrón que es compartido por ambos, para formar el enlace covalente que los unen, adquiriendo ambos átomos, en cada molécula, la configuración electrónica estable del gas noble que le precede en la tabla periódica, helio para el hidrógeno, argón para el cloro y xenón para el yodo. Además, el enlace $\text{H} - \text{Cl}$ se encuentra bastante más polarizado que el enlace $\text{H} - \text{I}$, debido a la diferencia de electronegatividad de los átomos Cl y I .

b) La polaridad de una molécula, con un sólo enlace covalente, viene dada por la diferencia de electronegatividad de los átomos que se unen. De los halógenos, el más electronegativo es el cloro, por lo que, la molécula cloruro de hidrógeno es la más polar de las dos.

c) Según Brönsted, ácido es toda especie química capaz de ceder protones.

El carácter ácido de una especie viene dado por su mayor o menor facilidad en ceder un protón, es decir, mientras mayor sea la tendencia de la especie en ceder un protón, mayor es su carácter ácido.

Al ser el cloro más electronegativo que el yodo, el par de electrones del enlace covalente $\text{H}-\text{Cl}$, se encuentra más desplazado hacia el cloro que hacia el yodo en el $\text{H}-\text{I}$, por lo que el enlace $\text{H}-\text{Cl}$ es más débil que el $\text{H}-\text{I}$, y en consecuencia, el cloruro de hidrógeno cede con más facilidad el protón siendo, por tanto, de mayor carácter ácido que el yoduro de hidrógeno.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- Para transformar el fósforo blanco en ácido H_3PO_4 utilizando ácido nítrico se debe emplear un exceso del 50 % de este ácido respecto de la cantidad estequiométrica. ¿Qué cantidad (en Kg) de ácido nítrico del 35 % deberá emplearse para oxidar completamente 10 Kg de fósforo blanco de acuerdo con la reacción: $3 \text{P} + 5 \text{HNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{H}_3\text{PO}_4 + 5 \text{NO}$.

DATOS: $A_r (\text{P}) = 31 \text{ u}$; $A_r (\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r (\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r (\text{N}) = 14 \text{ u}$.

Solución:

$M (\text{P}) = 31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La masa de ácido nítrico que se necesitan para oxidar el fósforo blanco del que se dispone, se obtiene multiplicando los 10 Kg ($10 \cdot 10^3 \text{ g}$) de fósforo por su relación mol-gramos, por la relación molar $\text{HNO}_3\text{-P}$ y por la relación g-mol del HNO_3 :

$$10 \cdot 10^3 \text{ g-P} \cdot \frac{1 \text{ mol-P}}{31 \text{ g-P}} \cdot \frac{5 \text{ moles HNO}_3}{3 \text{ moles P}} \cdot \frac{63 \text{ g HNO}_3}{1 \text{ mol HNO}_3} = 3,39 \cdot 10^4 \text{ g} = 33,9 \text{ Kg de HNO}_3.$$

Esta es la masa estequiométrica de ácido nítrico necesaria para la reacción, pero como hay que emplear un exceso del 50 %, se necesitarán: $33,9 \text{ Kg HNO}_3 + 33,9 \text{ Kg HNO}_3 \cdot \frac{50 \text{ Kg HNO}_3}{100 \text{ Kg HNO}_3} = 50,85 \text{ Kg de HNO}_3$. Esta masa de ácido nítrico forma parte de una disolución de concentración 35 % en masa, siendo la masa de disolución a emplear: $50,85 \text{ Kg HNO}_3 \cdot \frac{100 \text{ Kg disolución}}{35 \text{ Kg HNO}_3} = 145,29 \text{ Kg de disolución}$.

Resultado: 145,29 Kg de disolución de HNO₃.

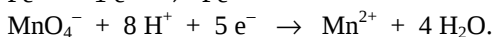
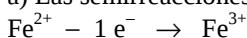
CUESTIÓN 1.- Ajusta y completa, por el método del ión-electrón, las reacciones:

a) $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ en disolución ácida.

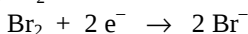
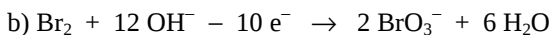
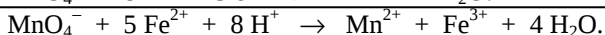
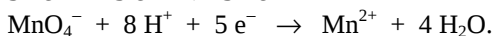
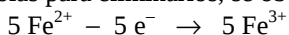
b) $\text{Br}_2 \rightarrow \text{BrO}_3^- + \text{Br}^-$ en disolución básica.

Solución:

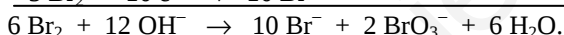
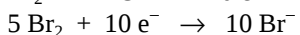
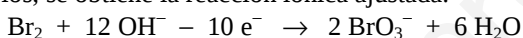
a) Las semirreacciones de oxido-reducción son:



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 5 para igualar los electrones intercambiados, y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la reacción iónica ajustada:



Multiplicando la semirreacción de reducción por 5 para igualar los electrones, y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la reacción iónica ajustada:



CUESTIÓN 2.- Si los números atómicos respectivos de nitrógeno, argón, magnesio y cobalto son 7, 18, 12 y 27.

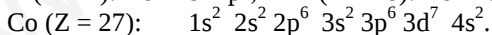
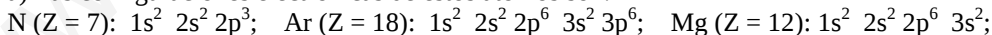
a) Escribe las configuraciones electrónicas respectivas de los referidos átomos.

b) Escribe las configuraciones electrónicas de los iones N^{3-} , Mg^{2+} y Co^{3+} .

c) Indica el número de electrones desapareados que existen en el elemento nitrógeno y en los iones Mg^{2+} y Co^{3+} del apartado anterior.

Solución:

a) Las configuraciones electrónicas de estos átomos son:



b) El ión N^{3-} se obtiene a partir del átomo de nitrógeno neutro que gana 3 electrones, por lo que su configuración electrónica es la del átomo neutro con tres electrones más: $1s^2 2s^2 2p^6$.

El ión Mg^{2+} se obtiene del átomo neutro que ha perdido 2 electrones, siendo su configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^6$.

El ión Co^{3+} tiene 3 electrones menos que el átomo neutro, siendo su configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$.

c) De sus correspondientes configuraciones electrónicas se desprende que:

- El nitrógeno con tres electrones en los 3 orbitales 2p, sitúa cada uno de ellos en un orbital, presentando tres electrones desapareados.

- El ión Mg^{2+} con configuración electrónica estable de gas noble, no posee ningún electrón desapareado.

- El ión Co^{3+} con cuatro electrones en los cinco orbitales 3d, sitúa uno en cada orbital y queda uno vacío, por lo que tiene cuatro electrones desapareados.