

ZARAGOZA

1.- Teniendo en cuenta los siguientes potenciales estándar de reducción: $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$.

a) Justifica qué metales (cinc, cobre, plata y hierro) se disolverán al añadirlos a una disolución de ácido clorhídrico.

b) Ordena, justificando la respuesta, los iones de los metales anteriores (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Fe^{2+}) de más a menos oxidantes.

c) Si se construye una pila con un electrodo de hierro y otro electrodo de cinc, considerando cada electrodo como una lámina de dicho metal sumergida en una disolución de sus correspondientes iones, ¿cuál se comportará como ánodo y cuál como cátodo? Razona la respuesta.

Solución:

a) Para que haya una reacción espontánea se tiene que cumplir que ΔG° sea menor que 0, y como $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$, $\Delta E^\circ > 0$, es decir, $E^\circ(\text{reducción}) - E^\circ(\text{oxidación}) > 0$.

Como tenemos una disolución de H^+ , si hay reacción, los H^+ se reducirán dando H_2 , así:

$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{reducción}) - E^\circ(\text{oxidación}) = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{M}^+ \text{ o } \text{M}^{2+}/\text{M}) > 0.$$

Para que la reacción sea espontánea, los metales que se disolverán serán aquellos que tengan un potencial estándar de reducción negativo.

En este caso, se disolverá el Zn y el Fe, pero no se disolverá ni el Cu ni la Ag. En efecto:

$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,0 - (-0,76) = +0,76 \text{ V} > 0 \text{ El Zn sí se disolverá.}$$

$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,0 - (+0,34) = -0,34 \text{ V} < 0 \text{ El Cu no se disolverá.}$$

$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,0 - (+0,80) = -0,80 \text{ V} < 0 \text{ La Ag no se disolverá.}$$

$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0,0 - (-0,44) = +0,44 \text{ V} > 0 \text{ El Fe sí se disolverá.}$$

b) El ión más oxidante será aquel que mayor tendencia tenga a reducirse, por lo tanto, será aquel que tenga un mayor potencial de reducción.

Los iones ordenados de mayor a menor poder oxidante: $\text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

c) Para que la pila funcione:

$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{reducción}) - E^\circ(\text{oxidación}) = E^\circ(\text{cátodo}) - E^\circ(\text{ánodo}) > 0$$

Para que esto se cumpla, la combinación es:

$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,44 - (-0,76) = +0,32 \text{ V.}$$

El electrodo de hierro se comportará como cátodo y el de cinc se comportará como ánodo.

2.- El yodo molecular (diyodo) se puede obtener industrialmente por reacción de yodato de potasio con dióxido de azufre gas en presencia de agua, produciéndose además sulfato de potasio y ácido sulfúrico.

a) Escribe y ajusta la ecuación iónica por el método del ión-electrón y escribe la ecuación molecular completa. Indica el agente oxidante y el reductor.

b) Calcula los litros de dióxido de azufre que habría que utilizar, medidos a 1 atmósfera de presión y 25 °C, para obtener 1 kg de yodo.

DATOS: $A_r(\text{I}) = 127 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) La reacción que se produce es: $\text{KIO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Las semirreacciones de oxido-reducción que tiene lugar en el proceso son:

Semirreacción de reducción: $2 \text{IO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10 \text{e}^- \rightarrow \text{I}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$;

Semirreacción de oxidación: $\text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+$.

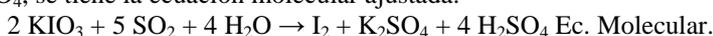
Multiplicando la semirreacción de oxidación por 5 se igualan los electrones, que se eliminan al sumarlas, quedando la ecuación iónica ajustada:

$$2 \text{IO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10 \text{e}^- \rightarrow \text{I}_2 + 6 \text{H}_2\text{O};$$

$$5 \text{SO}_2 + 10 \text{H}_2\text{O} - 10 \text{e}^- \rightarrow 5 \text{SO}_4^{2-} + 20 \text{H}^+.$$

$$\hline 2 \text{IO}_3^- + 5 \text{SO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}_2 + 5 \text{SO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+.$$

Llevando los coeficientes a la ecuación molecular, teniendo presente que los 8 H^+ corresponden a 4 H_2SO_4 , se tiene la ecuación molecular ajustada:



Agente oxidante es la especie que oxida a otra reduciéndose él, y agente reductor es la que reduce a otra especie oxidándose él.

El SO_2 se oxida al perder electrones y es el agente reductor.

El IO_3^- gana electrones y se reduce, siendo el agente oxidante.

$$\text{b) Los moles de } \text{I}_2 \text{ que se quieren obtener son: } n = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{1.000 \text{ g}}{254 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3,94 \text{ moles.}$$

Como la estequiometría de la reacción dice que 5 moles de SO_2 producen 1 mol de I_2 , Los moles de SO_2 que se necesitan emplear son: $3,94 \text{ moles } \text{I}_2 \cdot \frac{5 \text{ moles } \text{SO}_2}{1 \text{ mol } \text{I}_2} = 19,7 \text{ mol } \text{SO}_2$, que llevados a la

ecuación de estado de los gases ideales después de despejar el volumen, sustituir las variables por sus valores y operar, se obtiene el volumen de SO_2 necesarios para obtener 1 kg de I_2 .

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{19,7 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 481,4 \text{ L.}$$

Resultado: b) V (SO_2) = 481,4 L.

3.- A 25 °C el producto de solubilidad del PbI_2 es $7,1 \cdot 10^{-9}$.

a) Escribe el equilibrio de solubilidad del PbI_2 y la expresión de su producto de solubilidad.

b) Calcula la solubilidad de la sal expresada en g/mL y las concentraciones molares de los iones yoduro y plomo en una disolución saturada.

c) Si se mezclan 60 mL de una disolución $2 \cdot 10^{-4}$ M de NaI con 40 mL de una disolución $3 \cdot 10^{-3}$ M de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, considerando los volúmenes aditivos, ¿se formará precipitado?

DATOS: $A_r(\text{Pb}) = 207 \text{ u}$; $A_r(\text{I}) = 127 \text{ u}$.

Solución:

a) El equilibrio de ionización del yoduro de plomo, PbI_2 , es:

$\text{PbI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{I}^{-}(\text{ac})$, en el que siendo S la solubilidad de la sal, es S la solubilidad de catión Pb^{2+} y 2S la del anión I^{-} . La expresión del producto de solubilidad de la sal es: $K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^{-}]^2 = S \cdot (2S)^2$.

b) Despejando la solubilidad de la expresión anterior, sustituyendo valores y operando se obtiene su valor.

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^{-}]^2 \Rightarrow K_{ps} = S \cdot (2S)^2 = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{7,1 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ que en g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{ son: } 1,21 \cdot 10^{-3} \frac{\text{moles}}{\text{L}} \cdot \frac{461 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1.000 \text{ mL}} = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ g/mL.}$$

Las concentraciones molares de los iones en una disolución saturada son:

$$[\text{Pb}^{2+}] = S = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ M};$$

$$[\text{I}^{-}] = 2S = 2,42 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

c) Las sales que se mezclan se encuentran en disolución completamente ionizadas, por lo que la concentración de la sal es la misma para los iones I^{-} y Na^{+} , es decir, $[\text{I}^{-}] = [\text{Na}^{+}] = 2 \cdot 10^{-4}$ M, pero en la nueva disolución formada en la mezcla, la nueva concentración de $[\text{I}^{-}]$ es:

$$[\text{I}^{-}] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{M \cdot V}{\text{volumen}} = \frac{2 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,06 \text{ L}}{0,1 \text{ L}} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

$$\text{La nueva } [\text{Pb}^{2+}] \text{ es: } [\text{Pb}^{2+}] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{M \cdot V}{\text{volumen}} = \frac{3 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,04 \text{ L}}{0,1 \text{ L}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

En el caso de la sal $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, en su ionización aparecen por cada mol de sal un mol del catión Pb^{2+} y dos moles del anión NO_3^{-} , por lo que la concentración de los iones Pb^{2+} es la misma que la de la sal, es decir, $[\text{Pb}^{2+}] = 3 \cdot 10^{-3}$ M.

Luego, determinando el producto de solubilidad, si su valor es superior a $7,1 \cdot 10^{-9}$, se produce precipitado, y si es menor no se producirá precipitado.

$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^{-}]^2 = 1,2 \cdot 10^{-3} \cdot (1,2 \cdot 10^{-4})^2 = 1,73 \cdot 10^{-11}$, que al ser inferior a $7,1 \cdot 10^{-9}$ no precipitará el compuesto PbI_2 .

Resultado: a) $K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^{-}]^2 = S \cdot (2S)^2$; b) $S = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$; $[\text{Pb}^{2+}] = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{I}^{-}] = 2,42 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; c) No se produce precipitación.

4.- a) Dibuja el ciclo de Born-Haber para la formación del KI (s).

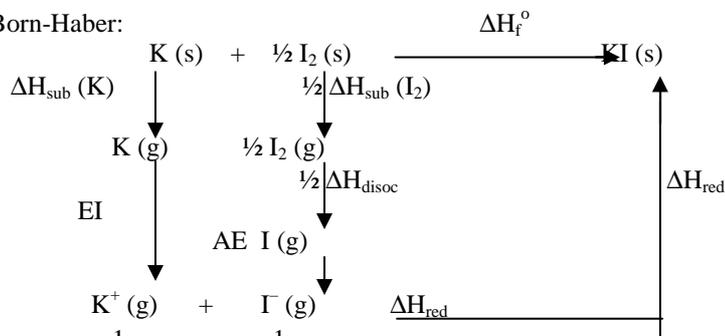
b) Calcula la 1ª energía de ionización del K (g).

DATOS: Entalpía estándar de formación del KI (s): $\Delta H_f^{\circ} = -328 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Entalpía de sublimación del K (s): $\Delta H_{\text{sub}}(\text{K}) = 89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 Entalpía de sublimación del I₂ (s): $\Delta H_{\text{sub}}(\text{I}_2) = 62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 Afinidad electrónica del I (g): $\text{AE} = -307 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 Entalpía de disociación del I₂ (g): $\Delta H_{\text{disoc}} = 151 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 Energía de red del KI (s): $\Delta H_{\text{red}} = -633 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Solución:

a) Ciclo de Born-Haber:



$$b) \Delta H_f^\circ = \Delta H_{\text{sub}}(\text{K}) + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{sub}}(\text{I}_2) + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{disoc}} + \text{EI} + \text{AE} + \Delta H_{\text{red}}$$

Así, la energía de ionización del K (g) se calcularía:

$$\text{EI} = \Delta H_f^\circ - \Delta H_{\text{sub}}(\text{K}) - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{sub}}(\text{I}_2) - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{disoc}} - \text{AE} - \Delta H_{\text{red}};$$

$$\text{EI} = -328 - 89 - 31 - 75,5 + 307 + 633 = 416,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Resultado: b) EI = 416,5 kJ·mol⁻¹.

5.- a) El elemento químico A se localiza en la tabla periódica en el grupo 16 y en el periodo 4.

i) Escribe su configuración electrónica en su estado fundamental. ¿Cuál es su número atómico?

ii) Justifica si el elemento A tenderá a formar cationes o aniones. ¿Cuál de los dos, el elemento A o su ión, tendrá mayor radio atómico? Razona la respuesta.

b) Indica si son posibles para un electrón de un átomo los siguientes grupos de números cuánticos (n, l, ml, ms), y en los que sean posibles identifica el orbital al que pertenecen:

i) (3, 3, -3, -1/2); ii) (4, 3, 0, +1/2); iii) (3, 2, -2, +1/2); iv) (2, 0, -1, -1/2); v) (0, 0, 0, +1/2).

Solución:

a) i) El elemento químico, por encontrarse en el período 4^o, el número cuántico **n** de su último nivel energético es 4, y por encontrarse en el grupo 16, la configuración electrónica de este nivel energético es 4s² 4p⁴. Luego, su configuración electrónica en el estado fundamental es: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s² 4p⁴.

El número atómico del elemento es el número de protones del mismo, y al ser el átomo eléctricamente neutro, su número es el mismo que de electrones tiene, es decir, Z = 34.

ii) Al faltarle 2 electrones para conseguir configuración electrónica estable de gas noble, el átomo de este elemento tiene tendencia a formar el anión A²⁻.

Al contener el anión dos electrones más que el átomo neutro, el electrón más externo se encuentra sometido a un mayor apantallamiento que el del átomo neutro, y al ser la carga nuclear la misma, la fuerza atractiva sobre el electrón más externo es más intensa en el átomo neutro, por lo que experimenta una mayor contracción de su volumen, y por consiguiente un menor radio que el anión.

b) Los números cuánticos de un electrón pueden tomar los valores siguientes:

$$n = 1, 2, 3, \dots; l = 0, 1, 2, \dots (n-1); m_l = -l, \dots, 0, \dots +l; m_s = +\frac{1}{2} \text{ o } -\frac{1}{2}.$$

Del tipo de orbital de cada átomo da información el número cuántico secundario **l**. Así, si el valor de **l** es 0, el orbital es el s; si **l** toma el valor 1 el orbital es el p; si **l** adquiere el número 2, el orbital es el d, y si el valor que tome **l** es el 3, el orbital que se trata es el f. Luego:

i) (3, 3, -3, -1/2) ⇒ Es imposible pues **l** nunca puede ser en valor igual a **n**.

ii) (4, 3, 0, +1/2) ⇒ Sí es posible. Corresponden a un electrón en un orbital 4f.

- iii) (3, 2, -2, +1/2) ⇒ Sí es posible. Corresponden a un electrón en un orbital 3d.
 iv) (2, 0, -1, -1/2) ⇒ Imposible, pues para $l = 0$ m_l no puede tomar un valor distinto.
 v) (0, 0, 0, +1/2) ⇒ Imposible por no ser posible que el número cuántico $n = 0$.

6.- Tenemos una disolución 0,2 M de ácido nitroso (HNO₂) y se sabe que dicho ácido está disociado en un 4,6%.

a) Calcula la constante de acidez (K_a) de dicho ácido y la constante de su base conjugada (K_b).

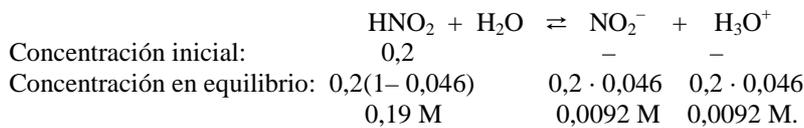
b) Calcula el pOH de la disolución de ácido nitroso.

c) Se añaden a la disolución de ácido nitroso varios gramos de un ácido fuerte puro, de forma que al medir el pH ahora es 1,6. Considerando que el volumen no ha variado, ¿cuál será el nuevo grado de disociación de la disolución de ácido nitroso?

Solución:

a) La ecuación de ionización del ácido es: $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$.

Si la concentración del ácido es 0,2 M y el coeficiente de ionización es 0,046, la concentración al inicio y en el equilibrio de las distintas especies es:



Llevando estas concentraciones a la constante ácida del nitroso se obtiene su valor:

$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{0,0092 \cdot 0,0092}{0,19} = 4,35 \cdot 10^{-4}.$$

La constante básica de la base conjugada es: $K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{4,35 \cdot 10^{-4}} = 2,3 \cdot 10^{-11}.$

b) Se puede determinar primero la concentración de iones hidróxidos y de ella el pOH, o calcular el pH de la disolución y restarlo de 14 para obtener el pOH.

$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,0092 = 2$, siendo el $\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 2 = 12$.

c) Si el nuevo pH es 1,6, la concentración de iones oxonios es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1,6} = 10^{0,4} \cdot 10^{-2} = 2,51 \cdot 10^{-2}$ M.

Como $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,2 \cdot \alpha$, $\rightarrow \alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{0,2} = \frac{2,51 \cdot 10^{-2}}{0,2} = 0,126 = 12,6 \%$.

Resultado: a) K_a = 4,35 · 10⁻⁴; K_b = 2,3 · 10⁻¹¹; b) pH = 12; c) α = 12,6 %.

7.- a) Se disuelven 0,5 g de NaOH y 0,4 g de KOH en agua. ¿Cuántos mililitros de una disolución de HCl comercial al 36% en masa y una densidad de 1,18 g/mL se necesitarían para neutralizar la disolución de los hidróxidos?

b) Si se desea preparar una disolución acuosa ácida, ¿cuál de las siguientes sales utilizaría?: KCl NaClO₂ KNO₃ NH₄NO₃ NaF Justifica la respuesta e indica por qué descartaría el resto de las sales.

DATOS: A_r(Na) = 23 u; A_r(K) = 39 u; A_r(O) = 16 u; A_r(H) = 1 u; A_r(Cl) = 35,5 u.

K_a (HClO₂) = 1,1 · 10⁻²; K_a (NH₄⁺) = 5,6 · 10⁻¹⁰; K_a (HF) = 6,4 · 10⁻⁴;

Solución:

a) La disolución de partida de ácido clorhídrico tiene una concentración molar:

$$1,18 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{36 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 11,64 \text{ M}$$

En la disolución de las bases, que en disolución se encuentran totalmente ionizadas, los moles de iones son los mismos que los que los de las bases, es decir, los moles de hidróxidos son:

$$n(\text{OH}^-) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{0,5 \text{ g}}{40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0125 \text{ moles};$$

$$n(\text{OH}^-) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{0,4 \text{ g}}{56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0071 \text{ moles, siendo los moles totales de hidróxidos la}$$

suma de los moles obtenidos, es decir, $n_t(\text{OH}^-) = 0,0125 + 0,0071 = 0,0196$ moles, que son los moles de ácido que se necesitan para la neutralización de los hidróxidos, y estos moles de ácido se encuentran

$$\text{disueltos en el volumen: } V = \frac{\text{moles}}{\text{molaridad}} = \frac{0,0196 \text{ moles}}{11,64 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 1,68 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 1,68 \text{ mL.}$$

b) Solo puede prepararse una disolución ácida con la sal nitrato de amonio, NH_4NO_3 , ya que el catión amonio, NH_4^+ , ácido conjugado relativamente fuerte de la base muy débil NH_3 , sufre hidrólisis con producción de iones oxonios, H_3O^+ , que es el que proporciona el carácter ácido a la disolución. La ecuación de hidrólisis es: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$.

En las otras sales, ninguno de los cationes ni aniones, excepto el anión F^- , que es relativamente fuerte y puede sufrir hidrólisis, los demás son ácidos y bases conjugados muy débiles de base y ácidos muy fuertes y no sufren hidrólisis, por lo que no pueden utilizarse para preparar una disolución acuosa ácida.

La hidrólisis del anión fluoruro, F^- es: $\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{OH}^-$, que daría carácter básico a la disolución.

Resultado: a) $V(\text{HCl}) = 1,68 \text{ mL}$; b) Con la sal NH_4NO_3 .

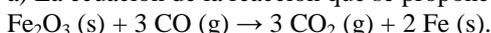
8.- a) El hierro en estado sólido puede obtenerse por reacción de óxido de hierro (III) sólido con monóxido de carbono gas. Además, en la reacción también se obtiene dióxido de carbono gaseoso. Escribe y ajusta la ecuación de la reacción y calcula la entalpía molar estándar de la misma.

b) Al disolver yoduro de sodio en agua, la mezcla se enfría espontáneamente. Indica, razonadamente, cuáles serán los signos de la variación de entalpía, de la variación de entropía y de la variación de la energía libre de Gibbs. ¿Qué término será mayor ΔH o $T\Delta S$?

Datos: ΔH_f° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$): óxido de hierro (III) (s) = - 822,5; CO (g) = - 110,6; CO_2 (g) = - 393,5.

Solución:

a) La ecuación de la reacción que se propone es:



La entalpía de la reacción es la diferencia entre la suma de las entalpías estándar de los productos menos la suma de las entalpías estándar de los reactivos:

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos}) = 3\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta H_f^\circ(\text{Fe}) - \Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 3\Delta H_f^\circ(\text{CO})$$

$$\Delta H_r^\circ = 3 \cdot (-393,5) + 0 - (-822,5) - 3 \cdot (-110,6) = -26,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) Si la disolución se enfría espontáneamente ello indica que la variación de energía libre de Gibbs es menor que cero, es decir, que $\Delta G < 0$, y además el proceso es endotérmico, es decir, $\Delta H > 0$. Como la disolución de la sal iónica separa los iones, ello hace que se incremente el desorden, es decir, que aumente la entropía, $\Delta S > 0$. Luego, si $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ y $\Delta G < 0$, de la expresión $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$, se deduce que el término $T \cdot \Delta S$ es mayor que ΔH .

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ = -26,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $\Delta G < 0$; $\Delta H > 0$; $\Delta S > 0$; $T \cdot \Delta S > \Delta H$.

9.- El cloruro de nitrosilo, NOCl, se puede obtener por reacción del tetraóxido de dinitrógeno con dicloro en fase gas según el siguiente equilibrio:

$\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NOCl} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$ $\Delta H^\circ = 95,5 \text{ kJ}$ Indica, razonadamente, 4 formas de aumentar el rendimiento de cloruro de nitrosilo en este proceso sin tener que añadir más cantidad de reactivos.

Solución:

1º.- Si del equilibrio se retira uno de los productos, por ejemplo, el O_2 , el equilibrio reacciona haciendo que reacciona más los reactivos para producir los productos de reacción, es decir, el equilibrio se desplaza hacia la derecha incrementando la producción del NOCl.

2º.- Procediendo de igual manera con el NOCl, su retirada hace que el equilibrio, según el principio de Le Chatelier, se desplace en el sentido en el que se retira el producto, hacia la derecha, para recuperar el producto retirado, por lo que se incrementa la producción de NOCl.

3º.- Aumentar la temperatura del equilibrio hace que este se desplace en el sentido en el que se absorbe calor, hacia el sentido endotérmico de la reacción, hacia la derecha.

4°.- Aumentar el volumen del reactor, manteniendo constante la temperatura, hace que el equilibrio se desplace en el sentido en el que aparece una mayor cantidad de materia, un mayor número de moles gaseosos, hacia la derecha (3 moles de productos frente a 2 moles de reactivos), lo que favorece la formación del NOCl.

5°.- Disminución de la presión provoca el mismo efecto que el aumento de volumen: esta disminución, manteniendo la temperatura constante, hace que el equilibrio se desplace hacia donde hay un mayor número de moles gaseosos (3 a 2), hacia la derecha, favoreciendo la formación de NOCl.

10.- El carbono reacciona con el dióxido de carbono a 1200 K para dar monóxido de carbono, estableciéndose el siguiente equilibrio: $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2 CO(g)$ En un matraz de 2 L se introducen 11 g de C y 20 g de CO_2 , y se calientan a 1200 K. Una vez alcanzado el equilibrio, se analiza la mezcla y se encuentra que el número total de moles gaseosos presentes es de 0,7.

a) Calcula los gramos de CO que se han producido y los gramos de carbono que quedarán sin reaccionar.

b) ¿Cuál es el valor del grado de disociación del carbono?

c) Calcula el valor de K_c y de K_p para este equilibrio.

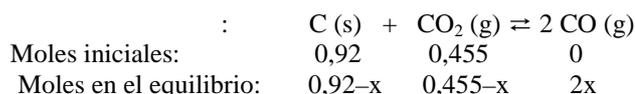
DATOS: $A_r(C) = 12 \text{ u}$; $A_r(O) = 16 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) Los moles de reactivos introducidos en el reactor son:

$$n(C) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{11 \text{ g}}{12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,92 \text{ moles}; \quad n(CO_2) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{20 \text{ g}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,46 \text{ moles.}$$

Si x son los moles de C y CO_2 que reaccionan, los moles al inicio y en el equilibrio de cada una de las especies son:



Los moles totales en el equilibrio son: $n_t = 0,455 - x + 2x = 0,455 + x$, y como en el equilibrio hay 0,7 moles gaseosos; $0,455 + x = 0,7 \Rightarrow x = 0,7 - 0,455 = 0,245$ moles.

Los gramos de CO en el equilibrio son: $0,49 \text{ moles} \cdot 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 13,72 \text{ g}$.

Los gramos de C sin reaccionar son: $0,92 - 0,245 = 0,675 \text{ moles} \cdot 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,1 \text{ g}$.

b) El grado de disociación es el cociente entre los moles ionizados y los moles iniciales, que al multiplicarlos por 100 se expresa en tanto por ciento:

$$\alpha = \frac{\text{moles ionizados}}{\text{mole sin iciales}} \cdot 100 = \frac{0,245}{0,92} \cdot 100 = 26,6 \%$$

c) La concentración de los gases en el equilibrio son:

$$n(CO_2) = 0,455 - 0,245 = 0,21 \text{ moles}; \quad [CO_2] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,21 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,105 \text{ M.}$$

$$[CO] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,49 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,245 \text{ M.}$$

Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio K_c se obtiene su valor:

$$K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} = \frac{0,245^2}{0,105} = 0,57.$$

De la relación entre las constantes de equilibrio se obtiene la que se desconoce su valor.

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \Rightarrow \text{siendo } \Delta n = 2-1 = 1, \text{ luego, } K_p = 0,57 \cdot 0,082 \cdot 1200 = 56,25.$$

Resultado: a) CO = 13,72 g; C = 8,1 g; b) $\alpha = 26,6 \%$; c) $K_c = 0,57$; $K_p = 56,25$.