

## OPCIÓN A

**CUESTIÓN 2.- ¿Qué efecto tendrá en el equilibrio de la reacción  $2 \text{NO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g})$ ?**

- a) ¿Un aumento de la temperatura si  $\Delta H < 0$ ?
- b) ¿Una disminución del volumen?
- c) ¿La eliminación de parte del  $\text{NO}_2$  producido?

Solución:

a) Según el Principio de Le Chatelier, una elevación de la temperatura implica un suministro de calor, y por ser la reacción endotérmica, el sistema absorbe el calor suministrado y desplaza el equilibrio, hasta alcanzarlo de nuevo, en el sentido endotérmico, es decir, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

b) Una disminución del volumen del reactor tiene como consecuencia un aumento de la presión, Principio de Le Chatelier y, por ello, el sistema compensa este efecto desplazando el equilibrio en el sentido en el que aparece un menor número de moles gaseosos, hacia la derecha.

c) Al retirar  $\text{NO}_2 (\text{g})$  disminuye su concentración y, en consecuencia, su número de moléculas por unidad de volumen, y ante esta alteración del sistema, éste responde haciendo reaccionar moléculas de  $\text{NO} (\text{g})$  y  $\text{O}_2 (\text{g})$  para producir la sustancia retirada, es decir, el equilibrio se desplaza hacia la derecha, hacia la formación de  $\text{NO}_2$ .

**PROBLEMA 1.- El cloruro de plomo (II) es una sal poco soluble.**

- a) Escribe el equilibrio de solubilidad y la expresión de la  $K_{ps}$  del cloruro de plomo (II).
- b) Calcula la solubilidad molar del cloruro de plomo(II).
- c) 100 mL de una disolución 0,8 M de nitrato de plomo (II) se mezclan con 100 mL de una disolución 0,2 M de cloruro de sodio. Si los volúmenes son aditivos ¿precipitará cloruro de plomo (II)?

**DATOS:**  $K_{ps} (\text{PbCl}_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}$ .

Solución:

a) El equilibrio de ionización de la sal es:  $\text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$ , y la expresión del producto de solubilidad es:  $K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2$ .

b) De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la sal en disolución es  $S$  moles  $\cdot \text{L}^{-1}$ , la solubilidad de los iones  $\text{Pb}^{2+}$  es  $S$ , y la de los iones  $\text{Cl}^-$  es  $2 \cdot S$ .

Del producto de solubilidad:  $P_s = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3$ , sustituyendo las variables conocidas por sus valores, despejando  $S$  y operando:

$$1,6 \cdot 10^{-5} = 4 \cdot S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{4}} = \sqrt[3]{0,4 \cdot 10^{-5}} = 1,58 \cdot 10^{-2} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

c) Ambas sales se encuentran en disolución totalmente ionizadas.

Para conocer las concentraciones de los distintos iones en la disolución que se forma al mezclar ambas disoluciones, se determinan sus moles, se dividen por el volumen total de la nueva disolución y se halla el producto iónico, que se compara con el producto de solubilidad dado; si  $Q$  es menor o igual que  $K_{ps}$  no se producirá precipitación y si es mayor sí.

Moles de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ :  $n = M \cdot V = 0,8 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,100 \text{ L} = 0,08 \text{ moles de } \text{Pb}^{2+}$ .

Moles de  $\text{NaCl}$ :  $n = M \cdot V = 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,100 \text{ L} = 0,02 \text{ moles de } \text{Cl}^-$ .

La concentración de los iones  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cl}^-$  en la nueva disolución es:

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,08 \text{ moles}}{0,2 \text{ L}} = 0,4 \text{ M}; \quad [\text{Cl}^-] = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,02 \text{ moles}}{0,2 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$$

El producto iónico es:  $Q = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = 0,4 \cdot 0,1^2 = 0,004 = 4 \cdot 10^{-3}$ , superior al valor de  $K_{ps}$ , lo que indica que se produce precipitación.

**Resultado:** b)  $S = 0,0158 \text{ M}$ ; c) Hay precipitación.

**PROBLEMA 2.- El clorato de potasio reacciona con sulfato de hierro (II) en presencia de ácido sulfúrico dando sulfato de hierro (III), cloruro de potasio y agua.**

**a) Ajusta la ecuación iónica por el método ion-electrón y escribe la ecuación molecular completa.**

**b) Calcula la cantidad (en g) de  $\text{KClO}_3$  que reaccionará con una muestra de 5 g de  $\text{FeSO}_4$ .**

**c) Calcula el rendimiento de la reacción si se han obtenido 6,15 g de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .**

**DATOS:  $A_S(\text{Fe}) = 55,8 \text{ u}$ ;  $A_S(\text{K}) = 39 \text{ u}$ ;  $A_S(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$ ;  $A_S(\text{S}) = 32 \text{ u}$ ;  $A_S(\text{O}) = 16 \text{ u}$ .**

Solución:

a) La reacción que se produce es:  $\text{KClO}_3 + 6 \text{FeSO}_4 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KCl} + 3 \text{H}_2\text{O}$ .

Las semirreacciones de oxido-reducción que tienen lugar durante el proceso son:

Semirreacción de reducción:  $\text{ClO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$ .

Semirreacción de oxidación:  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1 \text{e}^-$

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 6 y sumándolas para eliminar los electrones que se intercambian, se obtiene la ecuación iónica ajustada:

$\text{ClO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$ .

$6 \text{Fe}^{2+} \rightarrow 6 \text{Fe}^{3+} + 6 \text{e}^-$

---

$\text{ClO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cl}^- + 6 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$ .

Llevando estos coeficientes a la ecuación molecular queda esta ajustada:

$\text{KClO}_3 + 6 \text{FeSO}_4 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KCl} + 3 \text{H}_2\text{O}$ .

b) Los moles de  $\text{FeSO}_4$  que se toman para la reacción son:  $5 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{152 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,033 \text{ moles}$ .

Como la estequiometría de la reacción indica que 1 mol de clorato potásico reaccionan con 6 moles de sulfato de hierro (II), los moles de clorato de potasio que reaccionan será la sexta parte de los moles de sulfato de hierro (II) que se emplean, es decir,  $n(\text{KClO}_3) = 0,033 \text{ moles} \cdot \frac{1}{6} = 0,0055 \text{ moles}$ , a

los que corresponden la masa:  $0,0055 \text{ moles} \cdot \frac{122,5 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,67 \text{ g KClO}_3$ .

c) La estequiometría indica que 6 moles de sulfato de hierro (II) producen 3 moles de sulfato de hierro (III), luego, los moles de sulfato de hierro (III) que se obtienen será la mitad de los empleados de sulfato de hierro (II), es decir,  $n[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] = 0,033 \text{ moles} \cdot \frac{1}{2} = 0,0165 \text{ moles}$ , a los que corresponden la

masa:  $0,0165 \text{ moles} \cdot \frac{399,6 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 6,59 \text{ g}$ . Luego, si en vez de haberse obtenido 6,59 g de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  se han

obtenidos 6,15 g, el rendimiento de la reacción es:  $\frac{\text{masa obtenida}}{\text{masa teórica}} \cdot 100 = \frac{6,15 \text{ g}}{6,59 \text{ g}} \cdot 100 = 93,3 \%$ .

**Resultado: b) 0,67 g  $\text{KClO}_3$ ; c) rendimiento = 93,3 %.**

### OPCIÓN B

**CUESTIÓN 3.- Razona si, en condiciones estándar, los siguientes procesos de oxidación-reducción se producen de forma espontánea. Ajusta las ecuaciones e identifica al oxidante y al reductor.**

a)  $\text{Al} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{H}_2$ .

b)  $\text{Cu} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2$ .

c)  $\text{Cu} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^-$ .

**DATOS:  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,67 \text{ V}$ .**

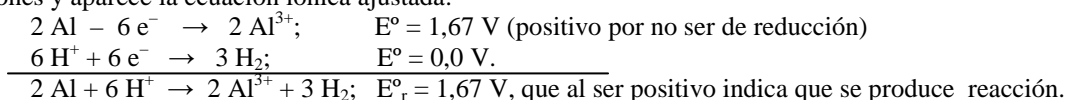
Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:

Semirreacción de oxidación:  $\text{Al} - 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}^{3+}$ ;  $E^\circ = 1,67 \text{ V}$  (positivo por no ser de reducción)

Semirreacción de reducción:  $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ;  $E^\circ = 0,0$

Multiplicando la primera semirreacción por 2, la segunda por 3 y sumándolas, se eliminan los electrones y aparece la ecuación iónica ajustada:



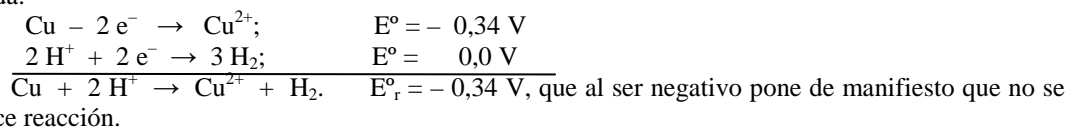
La especie oxidante es la que provoca la oxidación de otra, reduciéndose ella. En este caso es el protón  $\text{H}^+$ ; especie reductora es la que provoca la reducción de otra oxidándose ella. Es el Al la especie reductora.

b) Para este proceso, las semirreacciones de oxido-reducción que tienen lugar son:

Semirreacción de oxidación:  $\text{Cu} - 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ ;  $E^\circ = - 0,34 \text{ V}$  (negativo por ser de oxidación)

Semirreacción de reducción:  $2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \rightarrow 3 \text{ H}_2$ ;  $E^\circ = 0,0 \text{ V}$

Sumando ambas semirreacciones se eliminan los electrones y se obtiene la reacción iónica ajustada:



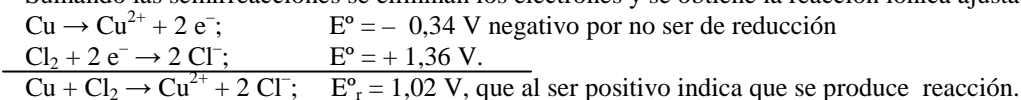
Como en el caso anterior, la especie oxidante es el protón  $\text{H}^+$ , y la reductora el átomo de cobre.

c) Para la última reacción, las semirreacciones de oxido-reducción son:

Semirreacción de oxidación:  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{ e}^-$ ;  $E^\circ = - 0,34 \text{ V}$  negativo por no ser de reducción

Semirreacción de reducción:  $\text{Cl}_2 + 2 \text{ e}^- \rightarrow 2 \text{ Cl}^-$ ;  $E^\circ = + 1,36 \text{ V}$ .

Sumando las semirreacciones se eliminan los electrones y se obtiene la reacción iónica ajustada:



Al igual que en los apartados anteriores, el oxidante es la especie que oxida a otra, reduciéndose, el cloro,  $\text{Cl}_2$ , mientras que el reductor es la especie que reduce a otra, oxidándose, el Cu.

**PROBLEMA 1.- Se prepara una disolución de HCl diluyendo 3 mL de un ácido clorhídrico comercial del 36 % de riqueza en masa y densidad  $1,18 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  hasta un volumen de 250 mL.**

a) **Calcula la concentración molar y el pH de la disolución diluida de HCl.**

b) **Calcula el volumen de esa disolución de HCl que reaccionará con 75 mL de una disolución de concentración 0,1 M de NaOH. ¿Qué pH tendrá la disolución resultante de esta reacción?**

**DATOS:  $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$ .**

Solución:

a) Un litro de la disolución de partida de HCl tiene una concentración molar:

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

Los moles contenidos en 3 mL de esta disolución son:

$$n(\text{NH}_3) = M \cdot V = 11,64 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,003 \text{ L} = 0,035 \text{ moles, que al diluirlos hasta 250 mL}$$

$$\text{forma una disolución de concentración: } M = \frac{n(\text{moles})}{V(\text{L})} = \frac{0,035 \text{ moles}}{0,250 \text{ L}} = 0,14 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} (\text{M}).$$

Al ser el HCl un ácido fuerte se encuentra totalmente ionizado, siendo la concentración de protones la misma que la de la disolución, por lo que el pH de esta es:  $\text{pH} = - \log [\text{H}^+] = - \log 0,14 = 0,85$ .

b) La reacción de neutralización es:  $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  en la que un mol de ácido reacciona con un mol de base para producir un mol de sal (NaCl).

Luego, de la expresión de Boyle-Mariotte:  $M_{(\text{ácido})} \cdot V_{(\text{ácido})} = M_{(\text{base})} \cdot V_{(\text{base})}$  se despeja el volumen de ácido, se sustituyen valores y se opera, obteniéndose el valor:

$$V_{(\text{ácido})} = \frac{M_{(\text{base})} \cdot V_{(\text{base})}}{M_{(\text{ácido})}} = \frac{0,1 \text{ M} \cdot 0,075 \text{ L}}{0,14} = 53,57 \text{ mL HCl.}$$

Por ser los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  un ácido y base conjugados muy débiles, no sufren hidrólisis y, por ello, el pH de la disolución es 7.

**Resultado: a)  $[\text{HCl}] = 0,14 \text{ M}$ ; pH = 0,85; b)  $V = 53,57 \text{ mL}$ .**

**PROBLEMA 2.-** La ecuación  $\text{NOF (g)} \rightleftharpoons \text{NO (g)} + \frac{1}{2} \text{F}_2 \text{ (g)}$  muestra el proceso de disociación del NOF. En un recipiente de 1 L se introducen 2,45 g de NOF y se eleva la temperatura a 573 K de modo que, cuando se alcanza el equilibrio, la presión total es de 2,57 atm.

a) Calcule el grado de disociación del NOF y la presión parcial de cada una de las especies en el equilibrio.

b) Calcule el valor de  $K_p$ .

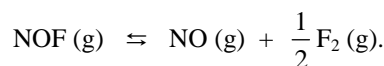
c) ¿Aumentará el grado de disociación del NOF al aumentar la presión?

**DATOS:**  $A_r(\text{F}) = 19 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$ ,  $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$ ;  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Solución:

a) Los moles de NOF que se introducen en el reactor son:  $n = 2,45 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{49 \text{ g}} = 0,05 \text{ moles}$ .

Llamando "x" a los moles que se descomponen de  $\text{SO}_3$ , los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:



Moles iniciales: 0,05                      0                      0

Moles en el equilibrio: 0,05 - x                      x                      0,5 · x

El número total de moles en el equilibrio es:  $n_t = 0,05 - x + 1,5 \cdot x = 0,05 + 0,5 \cdot x$ , que llevado a la ecuación de estado de los gases ideales permite calcular x:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \Rightarrow 0,5 \cdot x = \frac{2,57 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 573 \text{ K}} - 0,05 = 0,0094 \text{ moles.}$$

Luego, los moles de cada especie en el equilibrio son:

0,05 - 0,0094 = 0,041 moles de NOF; 0,0094 moles de NO y 0,0047 moles de  $\text{F}_2$ .

El grado de ionización se obtiene dividiendo los moles de NOF disociados entre los iniciales, y al multiplicarlos por 100 se expresa en %:  $\alpha = \frac{0,0094}{0,05} \cdot 100 = 18,8 \%$ .

Despejando la presión en la ecuación de los gases ideales, sustituyendo valores para cada especie en el equilibrio y operando, se obtiene la presión de cada una de ellas:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P(\text{NOF}) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,041 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 573 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 1,93 \text{ atm}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P(\text{NO}) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,0094 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 573 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0,44 \text{ atm}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P(\text{F}_2) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,0047 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 573 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0,22 \text{ atm}$$

b) Por ser el volumen del reactor 1 L, los moles en el equilibrio coinciden con sus concentraciones, luego, llevándolas a la constante de equilibrio  $K_c$ , y operando se obtiene su valor:

$$K_c = \frac{[\text{NO}] \cdot [\text{F}_2]^{\frac{1}{2}}}{[\text{NOF}]} = \frac{0,0094 \cdot 0,0047^{\frac{1}{2}}}{0,041} = 0,016 \text{ M, y de la relación entre las constantes } K_p \text{ y } K_c:$$

$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ , siendo  $\Delta n = 1,5 - 1 = 0,5$ , se determina el valor de  $K_p$ :

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 0,016 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 573 \text{ K})^{0,5} = 0,11.$$

c) Un aumento de la presión provoca una disminución del volumen, y como el producto  $P \cdot V = \text{cte}$ , ley de Boyle-Mariotte, la disminución de capacidad del reactor hace que el equilibrio se desplace en el sentido en el que se produce una disminución del número de moles, hacia la izquierda, lo que provoca una disminución en el grado de ionización de NOF.

**Resultado: a)  $\alpha = 18,8 \%$ ;  $P(\text{NOF}) = 1,93 \text{ atm}$ ;  $P(\text{NO}) = 0,44 \text{ atm}$ ;  $P(\text{F}_2) = 0,22 \text{ atm}$ ; b)  $K_p = 0,11$ ;  
c) disminuye  $\alpha$ .**