

ZARAGOZA

1. Cuando se hace reaccionar ácido nítrico con dicloro se obtiene ácido clórico, dióxido de nitrógeno y agua.

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

b) Si al abrir la botella de ácido nítrico para hacer la reacción en el laboratorio, se nos cayera un anillo de oro dentro de la botella ¿se salvaría el anillo?, ¿y si el anillo fuera de plata? Razona las respuestas.

Datos: $E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = +1,50 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = +0,96 \text{ V}$

Solución:

a) La reacción química que se produce es: $\text{HNO}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HClO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Las semirreacciones de oxido-reducción que tienen lugar son:

Semirreacción de reducción: $(\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}) \times 10$

Semirreacción de oxidación: $\text{Cl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} - 10 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{ClO}_3^- + 12 \text{H}^+$

Para igualar los electrones intercambiados se multiplica por 10 la semirreacción de reducción, y para eliminarlos se suman ambas semirreacciones, apareciendo la ecuación iónica ajustada.

Semirreacción de reducción: $10 \text{NO}_3^- + 20 \text{H}^+ + 10 \text{e}^- \rightarrow 10 \text{NO}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$

Semirreacción de oxidación: $\text{Cl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} - 10 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{ClO}_3^- + 12 \text{H}^+$

Ecuación iónica: $10 \text{NO}_3^- + \text{Cl}_2 + 8 \text{H}^+ \rightarrow 10 \text{NO}_2 + 2 \text{ClO}_3^- + 4 \text{H}_2\text{O}$

Llevando los coeficientes de la ecuación iónica a la molecular, teniendo presente que los protones pertenecen al ácido nítrico, queda esta ajustada:

$10 \text{HNO}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HClO}_3 + 10 \text{NO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$.

b) La reacción que se produciría sería: $\text{HNO}_3 + \text{Au} \rightarrow \text{NO} + \text{Au}^{3+}$.

Para que una reacción sea espontánea ha de cumplirse que ΔG° sea menor que 0, y al ser $\Delta G^\circ = -nF\Delta\varepsilon^\circ$, ha de cumplirse que $\Delta\varepsilon^\circ > 0$, es decir, que $\Delta\varepsilon^\circ_{\text{reacción}} = \varepsilon^\circ_{\text{reducción}} - \Delta\varepsilon^\circ_{\text{oxidación}} > 0$.

Para el anillo de oro, de los potenciales estándar de reducción se deduce que:

$\Delta\varepsilon^\circ_{\text{reacción}} = \Delta\varepsilon^\circ_{\text{reducción}} - \Delta\varepsilon^\circ_{\text{oxidación}} = \Delta\varepsilon^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - \Delta\varepsilon^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 0,96 - (+1,50) = -0,54 \text{ V}$, que al ser negativo hace que ΔG° sea positivo y, por ello, la reacción no sería espontánea y el anillo de oro se salva.

En el caso del anillo de plata se produce la reacción: $\text{HNO}_3 + \text{Ag} \rightarrow \text{NO} + \text{Ag}^+$, para la que su potencial de reacción es:

$\Delta\varepsilon^\circ_{\text{reacción}} = \Delta\varepsilon^\circ_{\text{reducción}} - \Delta\varepsilon^\circ_{\text{oxidación}} = \Delta\varepsilon^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - \Delta\varepsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,96 - (+0,80) = 0,16 \text{ V}$, que al ser positivo hace que ΔG° sea negativo y la reacción sea espontánea, destruyéndose el anillo de plata.

Resultado: b) El de oro se salva; el de plata no se salva.

2. a) Justifica si en las siguientes reacciones la especie de cobre usada como reactivo se comporta como agente oxidante o como agente reductor, indicando su semirreacción:

i) $\text{Zn} + 2 \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}_2\text{SO}_4$ ii) $\text{Cu} + 1/2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CuCl}$ iii) $2 \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{CuO}$

b) Ordena las siguientes especies de menor a mayor número de oxidación del nitrógeno. Justifica la respuesta. i) NaNO_2 ; ii) N_2O ; iii) Na_3N ; iv) NO ; v) N_2 .

Solución:

a) i) $\text{Zn} + 2 \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}_2\text{SO}_4$

La semirreacción de la especie cobre es: $\text{Cu}^{2+} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$

El cobre pasa de Cu(II) a Cu(I), disminuyendo su número de oxidación al ganar un electrón, por lo que se reduce. El Cu^{2+} se comporta como el agente oxidante.

ii) $\text{Cu} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CuCl}$

La semirreacción de la especie cobre es: $\text{Cu} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$

El cobre pasa de Cu(0) a Cu(I), aumenta su número de oxidación al perder un electrón, por lo que se oxida. El Cu se comporta como el agente reductor.

iii) $2 \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{CuO}$

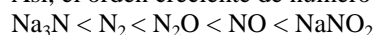
La semirreacción de la especie cobre es: $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 1 \text{e}^-$

El cobre pasa de Cu(I) a Cu(II), aumentando su número de oxidación al perder un electrón, por lo que se oxida. El Cu^+ se comporta como el agente reductor.

b) En estas especies el número de oxidación del oxígeno es -2 y el del sodio $+1$, por lo tanto, el número de oxidación del nitrógeno es:

- i) $\text{NaNO}_2 \rightarrow \text{N(III)}$
- ii) $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N(I)}$
- iii) $\text{Na}_3\text{N} \rightarrow \text{N(-III)}$
- iv) $\text{NO} \rightarrow \text{N(II)}$
- v) $\text{N}_2 \rightarrow \text{N(0)}$

Así, el orden creciente de número de oxidación del nitrógeno:



3. Se ha determinado que para la reacción $\text{A (g)} + 2 \text{B (g)} + \text{C (g)} \rightarrow 2 \text{D (g)} + \text{E (g)}$ la ecuación de velocidad es $v = k [\text{A}]^2 [\text{B}]$. Responde a las siguientes cuestiones razonando las respuestas:

a) Indica el orden parcial de los reactivos y el orden global de la reacción.

b) ¿Cómo variará la velocidad de reacción si se duplica la concentración de A manteniendo constante la concentración de B?

c) El reactivo C no aparece en la ecuación de velocidad, ¿se puede afirmar que no se consume durante la reacción?

d) ¿Cómo afectará a la velocidad de reacción un aumento de volumen a temperatura constante?

Solución:

a) Los órdenes parciales de los reactivos es el exponente al que se encuentran elevadas las concentraciones en la ecuación de velocidad. Son: $\text{A} = 2$, $\text{B} = 1$ y $\text{C} = 0$.

El orden global es la suma de los órdenes parciales de cada reactivo, por lo tanto, en este caso es 3 , $(2 + 1 + 0)$.

b) Duplicando la concentración en la expresión de la ecuación de velocidad resulta:

$$v = k \cdot [2 \cdot \text{A}]^2 \cdot [\text{B}] = 4 k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}] = 4 v. \text{ La velocidad cuadruplica su valor.}$$

Al duplicar la concentración de A la velocidad de reacción se multiplica por cuatro.

c) En una reacción química la presencia de todos los reactivos indica que intervienen en la reacción y, por tanto, se consume. Si la concentración del reactivo C no tiene influencia en la velocidad de reacción, ello no implica que el reactivo no se consuma.

La razón por la que no aparezca su concentración en la velocidad de reacción puede ser debido a que la reacción transcurre en dos etapas, una más lenta, $v_1 = k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]$, en la que no aparece la concentración de C y otra más rápida, $v_2 = k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}] \cdot [\text{C}]$ en la que si aparece, pero como la etapa más lenta es la determinante y en ella no aparece, ello no significa que el reactivo C no se consume.

d) Si el reactor en el que se produce la reacción es de volumen variable, un aumento del volumen provoca una disminución de la concentración, esto se traduce en una disminución del valor de la velocidad.

4. Considera las siguientes moléculas: SCl_2 y BeCl_2 .

a) Representa y justifica sus estructuras de Lewis, indicando, en su caso, los pares de electrones no compartidos.

b) Indica sus geometrías moleculares según la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV). Razona si sus geometrías electrónicas coinciden con las moleculares.

c) Deduce la hibridación del átomo central de la molécula de BeCl_2 . Razona la respuesta.

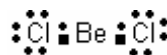
Solución:

a) La configuración electrónica del último nivel de los átomos de las moléculas SCl_2 y BeCl_2 es: S: $3s^2 3p^4 \rightarrow 6$ electrones de valencia; Be: $2s^2$; 2 electrones de valencia Cl: $3s^2 3p^5$; 7 electrones de valencia.

El átomo de S comparte 2 electrones con los átomos de Cl y le quedan 2 pares de electrones sin compartir. Cada Cl comparte un electrón con el S y le quedan 3 pares sin compartir.

El átomo de Be comparte 2 electrones con los átomos de Cl, y cada átomo de Cl comparte un electrón con el Be, y le quedan 3 pares sin compartir.

Luego, sus estructuras de Lewis son:



b) La teoría de RPECV dice que los pares de electrones compartidos y libres, se orientan en el espacio alejándose entre sí lo suficiente, para conseguir que las repulsiones electrostáticas entre ellos sean mínimas. De la orientación adquirida depende la geometría de la molécula.

En la molécula SCl_2 , en la que el átomo central, el S, posee dos pares de electrones libres, su geometría es angular, mientras que la de la molécula BeCl_2 , sin pares de electrones libres en el átomo central, Be, su geometría es lineal.



c) La configuración electrónica del átomo de Be es: $\text{Be}: 1s^2 2s^2$.

El átomo de Be promociona uno de sus dos electrones de valencia $2s^2$, a uno de los orbitales vacío $2p$, y por combinación lineal de estos orbitales atómicos $2s$ y $2p$ semiocupados, se forman dos orbitales híbridos sp , que son los que utiliza el átomo de Be para unirse a los dos átomos de cloro. La hibridación del Be es sp .

5. a) Escribe la configuración electrónica de los siguientes iones: H^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , Li^+ , S^{2-} , y agrupa aquellos que sean isoelectrónicos.

b) Explica por qué los puntos de ebullición del HF (293 K) y del HCl (188 K) son tan diferentes.

c) Considera los elementos químicos C y Si e indica razonadamente cuál de ellos tendrá un mayor radio atómico y cuál tendrá una mayor energía de ionización.

Solución:

a) Configuraciones electrónicas: de los iones es: $\text{H}: 1s^1 \rightarrow \text{H}^-: 1s^2$

$\text{Ca}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 \rightarrow \text{Ca}^{2+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$;

$\text{Mg}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \rightarrow \text{Mg}^{2+}: 1s^2 2s^2 2p^6$; $\text{F}: 1s^2 2s^2 2p^5 \rightarrow \text{F}^-: 1s^2 2s^2 2p^6$;

$\text{Li}: 1s^2 2s^1 \rightarrow \text{Li}^+: 1s^2$; $\text{S}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 \rightarrow \text{S}^{2-}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Los iones isoelectrónicos agrupados: H^- y Li^+ ; Ca^{2+} y S^{2-} ; Mg^{2+} y F^- .

b) Los puntos de ebullición están directamente relacionados con las fuerzas intermoleculares presentes en cada sustancia; a mayor fuerza intermolecular, mayor punto de ebullición.

El HCl es una sustancia polar debido a la diferencia de electronegatividad entre el H y el Cl, siendo de Van der Waals (dipolo-dipolo) las fuerzas intermoleculares que presenta. El HF es también una sustancia polar con interacciones de Van der Waals, pero la polaridad de sus enlaces hace que formen enlaces o puentes de hidrógeno que por ser mucho más fuertes, hace que su punto de ebullición es mucho más alto.

c) El radio atómico es una propiedad periódica que disminuye al avanzar en un período de izquierda a derecha, debido a que al aumentar la carga nuclear y situarse el electrón diferenciador (electrón demás que tiene un átomo respecto al anterior en el período) en el mismo nivel energético, aumenta la fuerza atractiva núcleo-electrón diferenciador, lo que provoca una contracción de su volumen y, por ello, una disminución del radio atómico.

Al bajar en un grupo aumenta el radio atómico debido a que, aunque se va incrementando la carga nuclear, los electrones se van situando en niveles cada vez más alejados del núcleo y, por ello, la fuerza atractiva núcleo-electrón va haciéndose cada vez menor y ello provoca el efecto citado.

Como el C se encuentra en el período 2 y el Si en el 3, pero ambos se sitúan en el mismo grupo, 14, de lo expuesto se deduce que el de mayor radio atómico es el que se encuentra más bajo en el grupo, el Si.

Energía de ionización: es la energía que hay que comunicar a un átomo neutro, gaseoso y en su estado electrónico fundamental, para arrancarle un electrón y convertirlo en ión monopositivo en el mismo estado gaseoso y fundamental.

En los períodos esta propiedad aumenta al avanzar en él debido a que el electrón más externos, por situarse en el mismo nivel energético y aumentar la carga nuclear del átomo, es más fuertemente atraído por el núcleo y se necesita aplicar más cantidad de energía para arrancarlo; mientras que en los grupos disminuye al bajar en ellos debido a que el electrón más externos, al ir situándose en niveles energéticos cada vez más alejado del núcleo, es más débilmente atraído por él y se necesita aplicar menos cantidad de energía para arrancarlo.

De lo expuesto se deduce que el C posee una energía de ionización mayor que el Si.

6. La concentración de HCl en el estómago (jugo gástrico) es, aproximadamente, 0,08 M, y cuando existe la sensación de “acidez estomacal” el contenido de HCl en el estómago llega a valores del 0,1 M.

a) ¿Cuál es el pH del jugo gástrico en ambas situaciones?

b) Si tenemos sensación de “acidez estomacal” y disponemos de un antiácido que tiene una fórmula abreviada como $M(OH)_4$, ¿Cuántos gramos del antiácido necesitaríamos ingerir para rebajar la concentración de HCl en el estómago hasta el valor adecuado de 0,08 M? Considera un volumen del estómago de 800 mL.

c) Si en lugar de tener HCl en el jugo gástrico tuviéramos ácido acético en una concentración 0,08 M (CH_3COOH , $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$), ¿cuál sería el pH en nuestro estómago? Dato: Masa molar ($M(OH)_4$) = 144 g/mol.

Solución:

a) Al ser el HCl un ácido muy fuerte, en disolución se encuentra totalmente disociado, siendo la concentración de los iones H_3O^+ 0,08 M, por lo que el pH de la disolución es:

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 8 \cdot 10^{-2} = 2 - \log 8 = 2 - 0,9 = 1,1.$$

Como en la sensación de acidez la concentración del HCl es 0,1, el pH en esta situación es: $pH = -\log [H_3O^+] = -\log 1 \cdot 10^{-1} = 1 - 0 = 1$.

b) Se produce una reacción de neutralización entre el ácido y el antiácido, siendo la ecuación: $4 HCl + M(OH)_4 \rightarrow MCl_4 + 4 H_2O$.

Los moles de ácido en sensación de acidez:

$$n(HCl) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,8 L = 0,08 \text{ moles};$$

Los moles de HCl en sensación normal:

$$n(HCl) = M \cdot V = 0,08 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,8 L = 0,064 \text{ moles}.$$

Luego, en la sensación de acidez existen $0,08 - 0,064 = 0,016$ moles, que son los que hay que neutralizar.

Como la estequiometría de la reacción indica que 4 moles de ácido reaccionan con 1 mol de antiácido, los moles de antiácido necesarios para la neutralización son:

$$\frac{0,016 \text{ moles HCl} \cdot 1 \text{ mol } M(OH)_4}{4 \text{ moles HCl}} = 0,004 \text{ moles, a los que corresponden la masa:}$$

$$0,0004 \text{ moles } M(OH)_4 \cdot 144 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,576 \text{ g}.$$

c) En la disolución, el ácido acético presenta la disociación:

$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$, y llamando x a la concentración de ácido que se disocia, la concentración de cada una de las especies al inicio y en el equilibrio es:

	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$		
Concentración inicial.	0,08	-	-
Concentración Equilibrio:	$0,08 - x$	x	x

Llevando estas concentraciones a la constante de acidez del acético, despreciando la x en el denominador frente a 0,08 y operando se obtiene el valor de x:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,08 - x} \Rightarrow x = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,08} = 1,2 \cdot 10^{-3} M.$$

El pH en el estómago es: $pH = -\log [H_3O^+] \Rightarrow pH = -\log (0,0012) = 2,92$.

Resultado: a) pH (disolución) = 1,1; pH (sensación) = 1; b) 0,576 g; c) pH = 2,92.

7. Responde a las siguientes cuestiones de forma razonada:

a) Se dispone de dos disoluciones acuosas de la misma concentración de KOH y NH_3 , ¿cuál de ellas tendrá el pOH más bajo? ($K_b(NH_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$)

b) Escribe la expresión de K_b para la especie HS^- indicando el equilibrio químico al que se refiere.

c) A 60 °C el valor del producto iónico del agua (K_w) es 10^{-13} . Calcula el valor del pH del agua a esa temperatura.

d) Si a 10 mL de una disolución acuosa de un ácido débil HA se le añaden 10 mL de una disolución de NaOH de la misma concentración, justifique el carácter ácido, básico o neutro de la disolución resultante.

Solución:

a) El KOH es una base muy fuerte que en disolución acuosa se encuentra totalmente dissociado: $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$, por lo que la concentración de iones hidróxidos, OH^- , es la misma que la de la disolución.

El NH_3 es una base débil cuyo equilibrio de disociación es:

$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, y al ser la concentración de las disoluciones de KOH y NH_3 la misma, resulta que la concentración de iones hidróxidos, OH^- , de la disolución de KOH es mayor que la de NH_3 . Luego, como $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$, resulta que a mayor $[\text{OH}^-]$ es menor el pOH, de donde se deduce que el pOH de la disolución KOH es el de menor valor.

$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \rightarrow$ Cuanto mayor es la $[\text{OH}^-]$ menor es el pOH, por lo tanto, el KOH es la base que tiene un menor pOH.

b) La especie HS^- puede actuar como ácido cediendo el protón que tiene, o como base aceptando un protón. Si se comporta como base, su ecuación en disolución acuosa es:

$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$, y llevando la concentración de cada especie a la constante de basicidad se tiene para ella la expresión: $K_b = \frac{[\text{H}_2\text{S}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HS}^-]}$.

c) En el equilibrio de disociación del agua $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$, se cumple que $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$, y su producto es la expresión de K_w , es decir, $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$. Luego, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 3,16 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, sendo el pH del agua: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 3,16 \cdot 10^{-7} = 6,5$.

d) La mezcla de ambas disoluciones (ácida y básica), produce una reacción de neutralización: $\text{HA} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaA} + \text{H}_2\text{O}$.

Para saber cual es el carácter de la disolución resultante hay que conocer si la neutralización ha sido completa o si hay alguno de los reactivos en exceso.

Como a igual volumen y concentración la neutralización es completa, reaccionan el mismo número de moles, $n = M \cdot V$, la acidez o basicidad de la disolución resultante depende de la hidrólisis de la base conjugada, fuerte, del ácido débil HA. El equilibrio de hidrólisis de la base conjugada es:

$\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$, en la que la producción de iones hidróxidos pone de manifiesto que la disolución resultante es de carácter básico.

Resultado: c) pH = 6,5; d) Básico.

8. El clorato de potasio sólido se descompone para dar cloruro de potasio sólido y oxígeno gas. La entalpía del proceso es de $-22,2 \text{ kJ}$ por mol de clorato descompuesto.

a) **Escribe y ajusta la ecuación de descomposición del clorato de potasio y calcula la entalpía molar de formación de este reactivo.**

b) **Calcula el calor que se desprenderá al obtener $13,5 \text{ L}$ de oxígeno, medidos a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y $1,5 \text{ atm}$ óferas, y los gramos que serán necesarios de clorato de potasio.**

c) **¿Se puede afirmar que esta reacción será espontánea a cualquier temperatura? Justifica la respuesta.**

Datos: Masas atómicas: K = 39; Cl = 35,5; O = 16. R = $0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ΔH_f° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): Cloruro de potasio (s) = $-436,7$.

Solución:

a) La ecuación de descomposición del clorato de potasio es:

$2 \text{KClO}_3 (\text{s}) \rightarrow 2 \text{KCl} (\text{s}) + 3 \text{O}_2 (\text{g})$, en la que la entalpía molar de reacción es la suma de las entalpías molares de los productos menos la suma de las de los reactivos, es decir:

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = \sum \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactivos}) = 3 H_f^\circ (\text{O}_2) + 2 \Delta H_f^\circ (\text{KCl}) - 2 \Delta H_f^\circ (\text{KClO}_3) \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta H_f^\circ (\text{KClO}_3) = (3 H_f^\circ (\text{O}_2) + 2 \Delta H_f^\circ (\text{KCl}) - \Delta H^\circ_{\text{reacción}})/2$$

$$\rightarrow \Delta H_f^\circ (\text{KClO}_3) = 0 + 2 \cdot (-436,7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-22,2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 425,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) Despejando de la ecuación de estado de los gases ideales los moles, sustituyendo las variables por sus valores y operando, se tienen los moles de oxígeno obtenidos:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,5 \text{ atm} \cdot 13,5 \text{ L}}{0,081 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 0,83 \text{ moles O}_2.$$

El calor desprendido en la obtención de los 0,83 moles de O_2 es:

$$0,83 \text{ mol} \cdot (-22,2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -18,43 \text{ kJ}.$$

Como la estequiometría de la reacción indica que 2 moles de clorato de potasio producen 3 moles de oxígeno, los moles de clorato de potasio que se necesitan son:

$$\frac{0,83 \text{ moles } O_2 \cdot 2 \text{ mol } KClO_3}{3 \text{ moles } O_2} = 0,55 \text{ moles de } KClO_3, \text{ a los que corresponden la masa:}$$

$$0,55 \text{ mol de } KClO_3 \cdot 122,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 67,4 \text{ g de } KClO_3.$$

c) Para que una reacción sea espontánea ha de cumplirse que $\Delta G < 0$, es decir, que $\rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$

Para analizar la variación de entropía nos fijamos en la variación de moles gaseosos, ya que son los que suponen un mayor grado de desorden.

En esta reacción se pasa de 0 moles gaseosos en los reactivos a 3 moles gaseosos en los productos, por lo que aumenta el desorden, es decir, $\Delta S > 0$, por lo que, al ser la entalpía negativa y la entropía positiva, la variación de energía libre de Gibbs, $\Delta G = (-) - T(+)$ < 0 , por lo que se puede afirmar que la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

Resultado: a) $\Delta H_f^\circ = 425,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) Calor = $-18,43 \text{ kJ}$; 67,4 g de $KClO_3$; c) Espontánea.

9. El fosgeno ($COCl_2$) es un intermedio importante en algunos procesos de la industria química de los plásticos y los pesticidas entre otros, aunque también es un gas venenoso. El fosgeno se descompone según el siguiente equilibrio: $COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$, siendo $\Delta H > 0$. Si en un recipiente de 50 L se introducen 150 g de fosgeno a 1000K, y en el equilibrio se detecta que se han formado 100 g de Cl_2 , determina:

a) Los gramos de fosgeno que quedarán sin descomponer y las presiones parciales de CO y Cl_2 una vez establecido el equilibrio.

b) Si se quiere reducir la descomposición del fosgeno, ¿qué se debe hacer con la temperatura y la presión de trabajo?

Datos: Masas atómicas: C = 12; Cl = 35,5; O = 16.

Solución:

a) Los moles de fosgeno introducidos en el reactor y los de cloro en el equilibrio son:

$$n = \frac{g}{\text{masa molar}} = \frac{150 \text{ g}}{99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,52 \text{ mol } COCl_2; \quad n' = \frac{100 \text{ g}}{71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,4 \text{ moles } Cl_2.$$

La estequiometría de la reacción es 1 a 1, por lo que los moles de fosgeno que quedan sin descomponer son la diferencia entre los moles de fosgeno introducidos y los de cloro obtenidos, es decir, 1,52 moles de $COCl_2 - 1,4$ moles de $Cl_2 = 0,12$ moles de $COCl_2$, a los que corresponden la masa 0,12 moles $COCl_2 \cdot 99 \text{ g} \cdot \text{moles}^{-1} = 11,88 \text{ g}$.

En el equilibrio los moles de CO y Cl_2 son iguales, 1,4 moles, por lo que despejando la presión de la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo valores y operando, se tiene:

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1,4 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 1.000 \text{ K}}{50 \text{ L}} = 2,3 \text{ atm}.$$

b) Para reducir la descomposición del fosgeno hay que buscar las condiciones que hagan que el equilibrio de la reacción se desplace hacia el reactivo, hacia la izquierda.

Una de las condiciones es la disminución de la temperatura, pues según el principio de Le Chatelier, la disminución de la temperatura hace que el equilibrio se desplace en el sentido en el que produce un desprendimiento de calor, en el sentido exotérmico de la reacción, y como esta es endotérmica, el equilibrio se desplace hacia la izquierda, hacia la formación de fosgeno al disminuir la temperatura.

Otra condición sería aumentar la presión o disminuir el volumen del reactor, ya que el principio de Le Chatelier dice que en estas condiciones, el equilibrio evoluciona desplazándose en el sentido en el que aparece un menor número de moles gaseosos, menos cantidad de materia, y como en los productos hay 2 moles y en los reactivos 1 mol, el equilibrio se desplace hacia la izquierda al disminuir el volumen o aumentar la presión.

Resultado: a) 11,88 g; $P(CO) = P(Cl_2) = 2,3 \text{ atm}$; b) Bajar T y aumentar P.

10. Indica, justificando la respuesta, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

a) Como los productos de solubilidad a 18 °C del $Fe(OH)_2$ ($K_{ps} = 1,64 \cdot 10^{-14}$) y del $PbCrO_4$ ($K_{ps} = 1,7 \cdot 10^{-14}$) son casi iguales, sus solubilidades molares en agua también lo serán.

b) La solubilidad en agua del MgF_2 ($K_{ps} = 6,4 \cdot 10^{-9}$) aumenta al añadir a la disolución la sal soluble NaF.

c) Si se preparan 150 mL de una disolución saturada de CuBr ($K_{ps} = 4,15 \cdot 10^{-8}$), y después se evaporan 50 mL de agua manteniendo constante la temperatura, la concentración de los iones en la disolución no variará.

Solución:

a) Falsa. El equilibrio de ionización del hidróxido y la sal son:



Siendo S la solubilidad del hidróxido y S' la de la sal, la solubilidad de los iones Fe^{2+} y Pb^{2+} son S y S', mientras que la solubilidad de los aniones OH^{-} y CrO_4^{2-} son $2 \cdot S$ y S', por lo que el producto de solubilidad del hidróxido y la sal es:

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^{-}]^2 \rightarrow K_{ps} = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3;$$

$$K'_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{CrO}_4^{2-}] \rightarrow K'_{ps} = S \cdot S = S^2.$$

Sustituyendo valores y operando se determina el valor de las solubilidades S y S', que ponen de manifiesto al compararlas que no son iguales:

$$S(\text{Fe(OH)}_2) = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,64 \cdot 10^{-14}}{4}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

$$S'(\text{PbCrO}_4) = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-14}} = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ M.}$$

b) Falsa. El equilibrio de solubilidad del MgF_2 es: $\text{MgF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{F}^{-}(\text{ac})$, y al añadir NaF, se está añadiendo iones fluoruro (F^{-}), lo que incrementa la concentración de estos iones, por lo que, según el principio de Le Chatelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consumen dichos iones, hacia la izquierda, provocando una disminución de la solubilidad del MgF_2 .

c) Verdadera. Si permanece constante la temperatura, el producto de solubilidad (K_{ps}) no varía, y al mantenerse constante en su valor, las concentraciones de los iones se mantienen también constantes en su valor.

Resultado: a) Falsa; b) Falsa; c) Verdadera.