

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- El pentacloruro de fósforo se descompone a 525 K según el siguiente equilibrio:

$\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. El valor de la constante de equilibrio, K_p , a esa temperatura es 1,78 atm. En un recipiente se introduce inicialmente una mezcla de gases cuyas presiones parciales son: $P(\text{PCl}_5) = 2,0 \text{ atm}$; $P(\text{PCl}_3) = 1,5 \text{ atm}$ y $P(\text{Cl}_2) = 1,5 \text{ atm}$.

- Deduce matemáticamente si el sistema se encuentra en equilibrio y, si no es así, indica hacia donde se desplaza.
- Calcula las presiones parciales de cada gas en el equilibrio y la presión total.

Solución:

a) Para determinar si el sistema se encuentra en equilibrio se llevan los valores de las presiones parciales de los gases a la constante de equilibrio, K_p , y se opera. Si el valor que se obtiene coincide con el proporcionado, la mezcla se encuentra en equilibrio; si el valor que se obtiene es superior al dado, el sistema se desplaza hacia la formación de PCl_5 , hacia la izquierda; y si el valor que aparece es inferior al dado, el sistema se desplaza hacia la formación de PCl_3 y Cl_2 , hacia la derecha.

En efecto, $K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{1,5 \text{ atm} \cdot 1,5 \text{ atm}}{2 \text{ atm}} = 1,125 \text{ atm}$, que por ser inferior a 1,78 atm, indica

que para aumentar su valor ha de hacerse menor el denominador y superior el numerador de la fracción, es decir, el PCl_5 ha de descomponerse para producir más cantidad de PCl_3 y Cl_2 , con el objeto de que, al disminuir la presión parcial del PCl_5 y aumentar las del PCl_3 y Cl_2 , el valor de K_p coincida con el dado.

b) Llamando x al valor en el que disminuye la presión parcial del PCl_5 y en el que aumenta la presión parcial del PCl_3 y Cl_2 , los valores de las presiones parciales en el equilibrio son:

Presión parcial en el equilibrio: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
 $2,0 - x \quad 1,5 + x \quad 1,5 + x$
y llevando estos valores a la constante de equilibrio K_p y resolviendo la ecuación de segundo grado que aparece, se obtiene para x el valor:

$$K_p \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} \Rightarrow 1,78 = \frac{(1,5 + x) \cdot (1,5 + x)}{2 - x} \Rightarrow x^2 + 4,78 \cdot x - 1,31 = 0, \text{ siendo la solución}$$

válida $x = 0,26 \text{ atm}$, por lo que la presión parcial de cada uno de los gases en el equilibrio es:

$P_p(\text{PCl}_5) = 2,0 - 0,26 = 1,74 \text{ atm}$; $P_p(\text{PCl}_3) = P_p(\text{Cl}_2) = 1,5 + 0,26 = 1,76 \text{ atm}$, y por ser la presión total la suma de las presiones parciales de los gases de la mezcla, su valor es: $P_t = 1,74 + 2 \cdot 1,76 = 5,26 \text{ atm}$.

Resultado: a) A la derecha; b) $P_p(\text{PCl}_5) = 1,74 \text{ atm}$; $P_p(\text{PCl}_3) = P_p(\text{Cl}_2) = 1,76 \text{ atm}$; $P_t = 5,26 \text{ atm}$.

CUESTIÓN 1.- Si se representa por A al elemento de número atómico 11 y por B al de número atómico 16, explica si el compuesto formado por estos dos elementos será:

- Covalente AB .
- Iónico AB_2 .
- Covalente AB_2 .
- Iónico A_2B .

Solución:

Si el número atómico del elemento A es 11 y el del B 16, la configuración electrónica de los átomos de estos elementos es: A ($Z = 11$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ y B ($Z = 16$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, lo que pone de manifiesto que los elementos A y B pertenecen al grupo de los metales alcalinos y no metales calcógenos (anfígenos), y son el sodio y el azufre, por lo que el compuesto que forman al combinarse sus átomos es iónico de fórmula A_2B , (Na_2S), es decir, la d).

CUESTIÓN 2.- Calcula el potencial de la pila I^-/I_2 | | $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en condiciones estándar y justifica la espontaneidad del proceso.

DATOS: $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,535 \text{ V}$.

Solución:

En toda pila el ánodo lo forma el par cuyo potencial estándar de reducción es el más negativo o menos positivo, en este caso el par I_2/I^- mientras que el par de potencial estándar de reducción más positivo o menos negativo es el que actúa de cátodo, el par Fe^{3+}/Fe^{2+} .

Al obtenerse el potencial de una pila restando al potencial estándar de reducción del cátodo el del ánodo, se tiene para el potencial de la pila: $E^{\circ}_{pila} = E^{\circ}_{cátodo} - E^{\circ}_{ánodo} = 0,77 \text{ V} - 0,535 \text{ V} = 0,235 \text{ V}$, que por ser positivo indica que la reacción es espontánea.

Resultado: $E^{\circ}_{pila} = 0,235 \text{ V}$.

OPCIÓN B

PROBLEMA 2.- El monóxido de plomo, PbO , reacciona con carbono según la siguiente ecuación termoquímica: $PbO (s) + C (grafito) \rightarrow Pb (s) + CO (g) \Delta H^{\circ} = 107 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Por otra parte, el monóxido de carbono se puede obtener por oxidación del carbono, mediante la reacción:



- Calcula la entalpía estándar de formación del monóxido de plomo a partir de sus elementos.
- ¿Cuánta energía se necesita para que 414 g de plomo reaccionen con oxígeno obteniendo monóxido de plomo?
- Dibuja el diagrama entálpico de la reacción de formación del PbO .

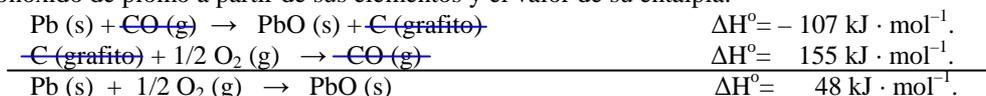
DATOS: $A_r (Pb) = 207 \text{ u}$.

Solución:

a) Las reacciones propuestas son:



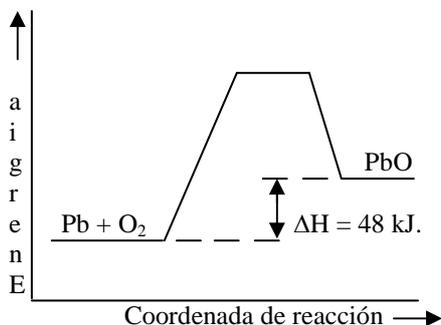
Invirtiéndola ecuación de reacción entre el monóxido de plomo con carbón (cambiando el signo a la entalpía) y sumándola con la ecuación de oxidación del carbono, se obtiene la reacción de obtención del monóxido de plomo a partir de sus elementos y el valor de su entalpía.



b) La estequiometría de la ecuación química indica que por cada mol de plomo que reacciona se necesita 48 kJ, por lo que determinando los moles de plomo contenidos en los 414 g, puede calcularse la energía que se necesitará.

Los moles de plomo son $414 \text{ g Pb} \cdot \frac{1 \text{ mol Pb}}{207 \text{ g Pb}} = 2 \text{ moles}$, necesiándose emplear $48 \cdot 2 = 96 \text{ kJ}$ de energía.

c) El diagrama entálpico que corresponde a la reacción es:



Resultado: a) $\Delta H^{\circ} = 48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $\Delta H = 96 \text{ kJ}$.

CUESTIÓN 1.- a) Define la energía de ionización y explica si aumenta o disminuye al recorrer de abajo hacia arriba la columna de los metales alcalinos.

b) Ordena los siguientes elementos según la energía de ionización creciente: Li, Rb, K, Na.

c) ¿Por qué el potasio forma normalmente el ión K^+ pero no el K^{2+} ?

Solución:

a) Energía de ionización es la mínima energía que hay que aplicar a un átomo neutro, gaseoso y en su estado electrónico fundamental, para arrancarle un electrón y convertirlo en un ión monopositivo gaseoso y en su estado electrónico fundamental.

El potencial de ionización es una propiedad periódica que aumenta al subir en un grupo. Ello es debido a que al ir ascendiendo, el electrón se va situando en orbitales cada vez más próximo al núcleo, y aunque la carga nuclear efectiva va disminuyendo, el mayor acercamiento del último electrón al núcleo hace que la fuerza atractiva núcleo-electrón vaya aumentando y, en consecuencia, se vaya necesitando cada vez más cantidad de energía para arrancarlo, es decir, el potencial de ionización crece al subir en el grupo.

b) Los cuatro elementos son alcalinos, es decir, se encuentran situados en el grupo 1 de la tabla periódica, y por ser el orden de ubicación descendente en el grupo Li, Na, K y Rb, el orden creciente de la energía de ionización es: E. I. (Rb) < E. I. (K) < E. I. (Na) < E. I. (Li).

c) Por tratarse de un elemento alcalino, la configuración electrónica de su capa de valencia es $4s^1$, lo que indica que al poseer un solo electrón en dicho orbital, es el único que puede perder para formar el catión K^+ , siendo la configuración electrónica de la nueva capa de valencia del ión la $3s^2 3p^6$, que por corresponder a la del gas noble anterior, Ar, es muy estable y se necesita aplicar una gran cantidad de energía para arrancar un nuevo electrón y obtener el catión K^{2+} .

CUESTIÓN 2.- Cuando se disuelve cromato de plata [tetraoxocromato (VI) de plata], Ag_2CrO_4 , en agua pura, su disolución saturada contiene $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de iones CrO_4^{2-} . ¿Cuál es el producto de solubilidad del Ag_2CrO_4 ?

Solución:

La ecuación del equilibrio de ionización del compuesto es: $Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + 2 Ag^+$. Si la concentración del anión cromato es $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$, de la ecuación de ionización se desprende que la concentración de iones Ag^+ ha de ser el doble, es decir, $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$, y por ser la expresión del producto de solubilidad del compuesto $K_{ps} = [CrO_4^{2-}] \cdot [Ag^+]^2$, sustituyendo valores y operando sale para el producto de solubilidad el valor: $K_{ps} = 1,3 \cdot 10^{-4} \cdot (2,6 \cdot 10^{-4})^2 = 8,79 \cdot 10^{-12} \text{ moles}^3 \cdot \text{L}^{-3}$.

Resultado: $K_{ps} = 8,79 \cdot 10^{-12} \text{ moles}^3 \cdot \text{L}^{-3}$.