

**SI TODOS AYUDAMOS CONSEGUIREMOS UN MUNDO MEJOR.
COLABORA, COMO PUEDES, CON UNA ONG.**

BLOQUE A

PROBLEMA 1.- El FeSO_4 se obtiene por reacción de hierro con ácido sulfúrico. Si se hacen reaccionar 5,0 g de hierro con 30,0 mL de disolución de ácido sulfúrico del 30 % y densidad $1,22 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$:

- Escribe la reacción que tiene lugar y ajústala.
- ¿Cuál es el reactivo limitante? ¿Qué masa del reactivo que está en exceso no reacciona?
- ¿Qué volumen de hidrógeno medido a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ y 3 atmósferas de presión se obtendría si el rendimiento del proceso es del 85 %?

Solución:

a) La reacción ajustada es: $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$.

b) La concentración molar de 1 L de disolución de ácido es:

$$1,22 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{30 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = 3,74 \text{ M.}$$

Los moles de hierro que se emplean son: $n(\text{Fe}) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{5,0 \text{ g}}{56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,09 \text{ moles.}$

Los moles de ácido gastados: $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{M} \cdot \text{V} = 3,74 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,030 \text{ L} = 0,11 \text{ moles.}$

Al transcurrir la reacción con una estequiometría 1 a 1, el reactivo limitante es el Fe, quedando sin reaccionar 0,02 moles de ácido, a los que corresponden la masa $0,02 \text{ moles} \cdot 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,96 \text{ g.}$

c) Al ser el rendimiento de la reacción del 85 %, ello indica que de H_2 , en vez de obtenerse 0,09 moles (la estequiometría es 1 a 1), se obtendrá el 85 %, es decir, $0,09 \text{ moles} \cdot 0,85 = 0,0765 \text{ moles H}_2$, que en las condiciones dadas ocupan el volumen:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,0765 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 323 \text{ K}}{3 \text{ atm}} = 0,676 \text{ L} = 676,0 \text{ mL.}$$

Resultado: b) Fe; 1,96 g H_2SO_4 ; c) V = 676 mL H_2 .

PROBLEMA 2.- Se introducen 100 g de PCl_5 en un recipiente cerrado de 5 L de capacidad en el que previamente se ha hecho el vacío. Cuando se calienta a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ se establece el siguiente equilibrio: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Calcula:

- Los valores de las constantes K_c y K_p si la presión total en el equilibrio es de 5 atmósferas.
- ¿Hacia dónde se desplazaría el equilibrio si aumentara la presión total por introducción de un gas inerte?

Solución:

a) Los moles de PCl_5 que se introducen en el reactor son:

$$n = \frac{\text{gramos}}{M(\text{PCl}_5)} = \frac{100 \text{ g}}{208,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,48 \text{ mole.}$$

Llamando "x" a los moles de PCl_5 que reaccionan, los moles iniciales y en el equilibrio de las distintas especies son:

	$\text{PCl}_5(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_3(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Moles iniciales:	0,48		0		0
Moles en el equilibrio:	$0,48 - x$		x		x

Los moles totales en el equilibrio son: $n_t = 0,48 - x + x + x = 0,48 + x$, y de la ecuación de estado de los gases ideales se determina "x":

$$x = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} - 0,48 = \frac{5 \text{ atm} \cdot 5 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 573 \text{ K}} - 0,48 = 0,53 - 0,48 = 0,05 \text{ moles.}$$

La concentración de las distintas especies en el equilibrio es:

$$[\text{PCl}_5] = \frac{(0,48 - 0,05) \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,086 \text{ M}; \quad [\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = \frac{0,05 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,01 \text{ M, y sustituyendo}$$

estos valores en la constante de equilibrio K_c y operando, se obtiene el valor:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{0,01^2 \text{ M}^2}{0,086 \text{ M}} = 1,16 \cdot 10^{-3}.$$

De la relación entre K_p y K_c , siendo $\Delta n = 2 - 1 = 1$, se determina el valor de K_p :

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 573 \text{ K})^1 = 0,0545.$$

b) Al introducir un gas inerte aumenta la presión, pero disminuye la fracción molar y no se modifica la presión parcial de estos ni su concentración molar, por lo que el equilibrio queda inalterado.

Resultado: a) $K_c = 1,16 \cdot 10^{-3}$; $k_p = 0,0545$.

PROBLEMA 3.- A 25 °C, el producto de solubilidad del PbI_2 es de $1,4 \cdot 10^{-8}$:

- Calcula la solubilidad de dicha sal y exprésela en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Calcula las concentraciones molares de los iones I^- y Pb^{2+} en una disolución saturada de PbI_2 .
- Explica, cualitativamente, cómo afectaría a la solubilidad de dicha sal la adición de NaI .

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

Solución:

a) El equilibrio de solubilidad de la sal es: $\text{PbI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{I}^-(\text{ac})$, siendo la solubilidad del ión I^- doble que la del ión Pb^{2+} , es decir, $[\text{Pb}^{2+}] = S$ y $[\text{I}^-] = 2 \cdot S$.

El producto de solubilidad de la sal es: $K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3$, de donde:

$$S = \sqrt[3]{\frac{1,4 \cdot 10^{-8}}{4}} = 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Multiplicando por los correspondientes factores de conversión se obtiene la solubilidad en las unidades pedidas: $1,52 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 461 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1.000 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} = 700,72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

b) La concentración de los iones en disolución es: $[\text{Pb}^{2+}] = S = 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[\text{I}^-] = 2 \cdot S = 2 \cdot 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} = 3,04 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$.

c) La adición de NaI a la disolución suministra el ión común I^- , por lo que al incrementarse su concentración, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda disminuyendo la solubilidad de PbI_2 .

Resultado: a) $S = 700,72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; b) $[\text{Pb}^{2+}] = 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{I}^-] = 3,04 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$.

BLOQUE B

PROBLEMA 1.- Se almacena propano, C_3H_8 , en una cisterna para utilizarlo como combustible:

- Calcula su entalpía estándar de combustión.
- Calcula la energía que se desprenderá al quemar 1 m^3 de dicho combustible gaseoso medido en condiciones normales de presión y temperatura.
- Sin hacer cálculos, y considerando que el H_2O producto de la combustión está en estado líquido, ¿cuál sería previsiblemente el signo de la variación de entropía?

DATOS: $\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})) = -103,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

a) La reacción de combustión es: $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

La entalpía estándar de combustión se determina por la expresión:

$$\Delta H_c = \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = 3 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{C}_3\text{H}_8) (\text{g}) + \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) (\text{l}) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_3\text{H}_8) (\text{g}) = 3 \cdot (-393,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 4 \cdot 285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 103,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -2.219,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) Se pasan los m^3 de gas a litros y luego se multiplica por su factor de conversión y se obtienen los moles de gas, que al multiplicarlos por la energía molar de combustión proporciona la energía que se desprende.

$$1.000 \text{ m}^3 \cdot \frac{1.000 \text{ dm}^3}{1 \text{ m}^3} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1 \text{ dm}^3} = 1.000.000 \text{ L} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{22,4 \text{ L}} \cdot \frac{-2.219,9 \text{ kJ}}{\text{mol}} = -9,91 \cdot 10^7 \text{ kJ}.$$

c) Al pasarse de 6 moles de gases a 7 moles, se produce un desorden molecular, por lo que la entropía sufre un incremento, es decir, es positiva, $\Delta S > 0$.

Resultado: a) $\Delta H_c = -2.219,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $-9,91 \cdot 10^7 \text{ kJ}$; c) $\Delta S > 0$.

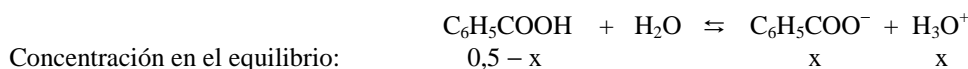
PROBLEMA 2.- Se prepara una disolución de concentración 0,5 M de ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}$):

- ¿Cuál será el valor del pH de la disolución?
- ¿Cuál sería el grado de disociación del ácido?
- Calcula la concentración de una disolución de HCl cuyo pH sea igual a 2.

DATO: K_a (ácido benzoico) = $6,5 \cdot 10^{-5}$.

Solución:

a) La ecuación de la ionización del ácido es: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.
Llamando x a la concentración de ácido que se disocia, las concentraciones en el equilibrio de las distintas especies son:



Sustituyendo estas concentraciones en la constante de acidez del ácido:

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} \Rightarrow 6,5 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,5 - x}, \text{ despreciando } x \text{ en el denominador y operando:}$$

$x = \sqrt{6,5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5} = 5,7 \cdot 10^{-3}$. Si la concentración de iones oxonios es $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,7 \cdot 10^{-3}$, el pH de la disolución es: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (5,7 \cdot 10^{-3}) = 3 - \log 5,7 = 3 - 0,76 = 2,24$.

b) En un litro de disolución hay disueltos 0,5 moles, y el valor de x, además de la concentración de los iones benzoato y oxonios, son también sus moles en el equilibrio; luego, el grado de disociación del ácido, en tanto por ciento, es: $\alpha = \frac{5,7 \cdot 10^{-3}}{0,5} \cdot 100 = 1,14 \%$.

c) El ácido HCl es muy fuerte y se encuentra totalmente ionizado. Si el pH de la disolución es 2, la concentración de iones oxonios es $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ M}$, que es también la concentración de la disolución de HCl.

Resultado: a) $\text{pH} = 2,24$; b) $\alpha = 1,14 \%$; c) $[\text{HCl}] = 10^{-2} \text{ M}$.

CUESTIÓN 3.- Al reaccionar Mg con ácido nítrico (HNO_3) se obtienen como productos de reacción, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, dióxido de nitrógeno (NO_2) y agua.

- Escribe las semirreacciones de oxidación y de reducción. Indica cuál es la especie oxidante y cuál la reductora.
- Ajusta las reacciones iónica y molecular por el método del ión-electrón.
- Calcula el potencial de la pila en condiciones estándar.

DATOS: $E_o \text{ Mg}^{2+}/\text{Mg} = -2,37 \text{ V}$; $E_o \text{ NO}_3^-/\text{NO}_2 = 0,78 \text{ V}$.

Solución:

a) La reacción que se propone es: $\text{Mg} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen en la reacción son:

Semirreacción de oxidación: $\text{Mg} - 2 e^- \rightarrow \text{Mg}^{2+}$,

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

Especie oxidante es la que oxida a otra reduciéndose ella, y especie reductora es la que reduce a otra oxidándose ella. Luego, la especie oxidante es el HNO_3 que oxida al Mg a Mg^{2+} reduciéndose él a NO_2 , y la especie reductora es el Mg que reduce al HNO_3 a NO_2 oxidándose él a Mg^{2+} .

b) Multiplicando la semirreacción de reducción por 2 para eliminar los electrones que se han intercambiado y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la reacción iónica ajustada:

$\text{Mg} - 2 e^- \rightarrow \text{Mg}^{2+}$,

$2 \text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow 2 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

$2 \text{NO}_3^- + \text{Mg} + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, y llevando estos coeficientes, teniendo presente que los 4 H^+ corresponden a 4 HNO_3 , queda la reacción molecular ajustada:

$4 \text{HNO}_3 + \text{Mg} \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

c) El potencial de la pila viene dado por la expresión $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$, donde el cátodo lo forma el par $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2$ por ser su potencial positivo y el ánodo el par Mg^{2+}/Mg por ser negativo o menos positivo, y su valor es: $E^\circ_{\text{pila}} = 0,78 \text{ V} - (-2,37) \text{ V} = 3,15 \text{ V}$.