

**CUESTIÓN 1.- Sabiendo que las temperaturas de 3.550, 650, – 107 y – 196 °C corresponden a las temperaturas de fusión de los compuestos nitrógeno, aluminio, diamante y tricloruro de boro:**

- Asigna a cada compuesto el valor que le corresponde a su temperatura de fusión y justifica la asignación.**
- Justifica los tipos de enlaces y/o las fuerzas intermoleculares que están presentes en cada uno de los compuestos cuando se encuentran en estado sólido.**

Solución:

a) La temperatura de fusión de 3.550 °C corresponde al diamante, pues su estructura de red cristalina con los átomos de carbono en los nudos, unidos covalentemente entre sí, proporciona una gran estabilidad a la estructura.

Los 650 °C corresponden a la temperatura de fusión del aluminio, metal que debido al enlace que unen sus átomos, enlace metálico, presenta alta estabilidad térmica.

El tricloruro de boro es el que posee la temperatura de fusión de – 107 °C, pues sus moléculas, en estado sólido, se unen por débiles fuerza de Van der Waals.

Al nitrógeno corresponde la temperatura de fusión de – 196 °C, ya que aunque sus moléculas se unen entre sí por fuerzas de Vander Waals, como las anteriores, su tamaño molecular es menor y eso influye en la intensidad de las fuerzas.

b) El diamante es un sólido en el que los átomos de carbono se unen por un enlace covalente.

El aluminio es también un sólido en el que los átomos se unen por un enlace metálico.

En el tricloruro de boro en estado sólido, las moléculas se unen entre sí por débiles fuerzas de Van der Waals de dispersión, debido a que dichas moléculas no están polarizadas.

El nitrógeno en estado sólido, tiene las moléculas unidas por fuerzas de Van der Waals de dispersión por ser apolares, pero más débiles que las anteriores por ser de menor tamaño.

**CUESTIÓN 3.- Para la reacción en fase gaseosa ideal:  $A + B \rightarrow C + D$  cuya ecuación cinética o “ley de velocidad” es  $v = k \cdot [A]$ , indica como varía la velocidad de reacción:**

- Al disminuir el volumen del sistema a la mitad.**
- Al variar las concentraciones de los productos, sin modificar el volumen del sistema.**
- Al utilizar un catalizador.**
- Al aumentar la temperatura.**

Solución:

a) Al disminuir el volumen del sistema a la mitad, aumenta la concentración de los reactivos al doble, lo que se traduce en un aumento de la velocidad por aumentar el número de choques eficaces de las moléculas para formar el complejo activado.

b) Al no aparecer en la expresión de la velocidad las concentraciones de los productos C y D, la velocidad de reacción no sufre variación al modificarse estas concentraciones, pues dicha velocidad sólo depende de la concentración del reactivo A.

c) La utilización de un catalizador positivo disminuye la energía de activación, lo que provoca, según la ecuación de Arrhenius,  $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ , un aumento del factor  $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ , un aumento de la constante de velocidad k y, por tanto, un aumento de la velocidad.

Si el catalizador es negativo, aumenta la  $E_a$ , disminuye el factor  $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ , disminuye la constante de velocidad y la velocidad.

d) Un aumento de la temperatura provoca un aumento de la energía cinética de las moléculas de reactivos, lo que se traduce en una mayor facilidad para alcanzar el complejo activado, aumentando la velocidad de la reacción.

También se demuestra el aumento de la velocidad de reacción con la temperatura, analizando la ecuación de Arrhenius  $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ . Se comprueba que al aumentar la temperatura, el factor  $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$  se hace mayor, lo que provoca un incremento de la constante de velocidad y un aumento de la velocidad.

**CUESTIÓN 4.-** Considerando los valores de  $K_a$  de los ácidos HCN,  $C_6H_5COOH$ ,  $HClO_2$  y HF, contesta razonadamente a las siguientes preguntas:

- ¿Cuál es el orden de mayor a menor acidez en agua?
- A igual concentración, ¿cuál de ellos presenta una disolución acuosa con menor pH?
- Utilizando el equilibrio de ionización en disolución acuosa, ¿cuáles son sus bases conjugadas?
- Ordena las bases conjugadas de mayor a menor basicidad.

**DATOS:**  $K_a(\text{HCN}) = 10^{-10}$ ;  $K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 10^{-5}$ ;  $K_a(\text{HClO}_2) = 10^{-2}$ ;  $K_a(\text{HF}) = 10^{-4}$ .

Solución:

a) Un ácido es tanto más fuerte cuanto mayor es su constante ácida, por lo que, el orden de mayor a menor acidez de los ácidos propuestos, en función de sus valores de  $K_a$  es:

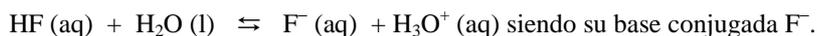
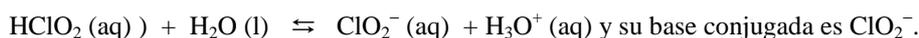


b) El menor pH de la disolución acuosa correspondiente lo presenta el ácido más fuerte, el que posee una mayor disociación en agua. De los ácidos propuestos la disolución de  $\text{HClO}_2$  es la que presenta un menor pH.

c) El equilibrio de ionización para cada ácido es:



$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ , correspondiéndole como base conjugada  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ .



d) A mayor fortaleza de un ácido, menor es la fortaleza de su base conjugada, siendo el orden de mayor a menor basicidad de éstas, el inverso al de la fortaleza de los ácidos, es decir:



### OPCIÓN A

**PROBLEMA 2.-** La entalpía de combustión del butano es  $\Delta H_c = -2642 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , si todo el proceso tiene lugar en fase gaseosa:

- Calcula la energía media del enlace O – H.
- Determina el número de bombonas de butano (6 kg de butano/bombona) que hacen falta para calentar una piscina de  $50 \text{ m}^3$  desde  $14$  a  $27^\circ \text{C}$ .

**DATOS:**  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$ ;  $C_{\text{espec. del agua}} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $E_{\text{C-C}} = 346 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $E_{\text{C=O}} = 730 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $E_{\text{O=O}} = 487 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $E_{\text{C-H}} = 413 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; densidad agua =  $1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Solución:

a) La ecuación termoquímica de combustión del butano, ajustada, es:



En la reacción de combustión se rompen los enlaces: 10 enlaces C – H y 3 enlaces C – C en una molécula de butano, y  $\frac{13}{2}$  de enlaces O = O en  $\frac{13}{2}$  moléculas de oxígeno.

Y se forman: 8 enlaces C = O en 4 moléculas de  $\text{CO}_2$ , dos por cada una, 10 enlaces O – H en 5 moléculas de agua, dos por cada una.

Aplicando la expresión  $\Delta H_r^o = \sum \Delta H_{\text{enlaces rotos}} - \sum \Delta H_{\text{enlaces formados}}$ , sustituyendo las variables conocidas por sus valores, despejando la energía de enlace O – H y operando resulta:

$$\Delta H_r^o = \sum \Delta H_{\text{enlaces rotos}} - \sum \Delta H_{\text{enlaces formados}} \Rightarrow -2642 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = (10 \cdot 413 + 3 \cdot 346 + \frac{13}{2} \cdot 487) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} -$$

$$-(8 \cdot 730 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 10 \cdot \Delta H_{O-H}) \Rightarrow \Delta H_{O-H} = \frac{(2642 + 4130 + 1038 + 3165,5 - 5840) \text{ kJ}}{10} = 513,55 \text{ kJ}.$$

b) Para calcular el número de bombonas necesarias para calentar el agua de la piscina, se halla primero el calor necesario.

$$Q = m \cdot c_{\text{esp } H_2O} \cdot (t_f - t_i) = 50 \text{ m}^3 H_2O \cdot \frac{1000 \text{ dm}^3}{1 \text{ m}^3} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1 \text{ dm}^3} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{4,18 \text{ kJ}}{\text{K} \cdot \text{kg}} \cdot (300 - 287) \text{ K} = 2.717.000 \text{ kJ}.$$

Como este calor que se necesita procede de la combustión del butano, hay que determinar la masa de butano necesaria y de ahí las bombonas que hay que utilizar. De la relación estequiométrica entre el butano y el calor que se desprende en la combustión y las correspondientes relaciones de equivalencia, se tiene:

$$2.717.000 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_4H_{10}}{2642 \text{ kJ}} \cdot \frac{58 \text{ g } C_4H_{10}}{1 \text{ mol } C_4H_{10}} \cdot \frac{1 \text{ kg } C_4H_{10}}{1000 \text{ g } C_4H_{10}} \cdot \frac{1 \text{ bombona } C_4H_{10}}{6 \text{ kg } C_4H_{10}} = 9,94 \text{ bombonas}.$$

**Resultado: a)  $\Delta H_{O-H} = 513,55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; b) 9,94 bombonas.**

### OPCIÓN B

**PROBLEMA 2.- El equilibrio  $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$  se alcanza calentando 3 g de pentacloruro de fósforo hasta 300 °C en un recipiente de medio litro, siendo la presión final de 2 atm. Calcula:**

- El grado de disociación del pentacloruro de fósforo.
- El valor de  $K_p$  a dicha temperatura.

**DATOS:  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{P}) = 31 \text{ u}$ .**

Solución:

$$M(\text{PCl}_5) = 208,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{a) Los moles que se introducen en el reactor son: } n = \frac{3 \text{ g}}{208,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0144 \text{ moles}.$$

Llamando "x" a los moles de  $PCl_5$  que se disocian, los moles iniciales y en el equilibrio de cada una de las especies son:

	$PCl_5(g)$	$\rightleftharpoons$	$PCl_3(g)$	$+$	$Cl_2(g)$
Moles iniciales:	0,0144		0		0
Moles en el equilibrio:	$0,0144 - x$		x		x

Los moles totales en el equilibrio son:  $n = 0,0144 - x + x + x = 0,0144 + x$ , que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales, proporciona para x el valor:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \Rightarrow 0,0144 + x = \frac{2 \text{ atm} \cdot 0,5 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 573 \text{ K}} = 0,0213 \text{ moles} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x = 0,0213 - 0,0144 = 0,007 \text{ moles}.$$

El grado de disociación, expresado en tanto por ciento, es el cociente entre el  $PCl_5$  disociado y el inicial multiplicado por 100:  $\alpha = \frac{0,007}{0,0144} \cdot 100 = 48,6 \%$ .

b) Las fracciones molares de cada una de las especies en el equilibrio son:

$$\chi_{PCl_5} = \frac{0,0144 - x}{0,0144 + x} = \frac{0,0144 - 0,007}{0,0144 + 0,007} = 0,346; \quad \chi_{PCl_3} = \chi_{Cl_2} = \frac{0,007}{0,0144 + 0,007} = 0,327.$$

Las presiones parciales de los gases son el producto de su fracción molar por la presión en el equilibrio, es decir:  $P_p = \chi \cdot P_t$ , siendo sus valores:

$P_{PCl_3} = P_{Cl_2} = \chi_{PCl_3} \cdot P_t = 0,327 \cdot 2 \text{ atm} = 0,654 \text{ atm}$ ,  $P_{PCl_5} = \chi_{PCl_5} \cdot P_t = 0,346 \cdot 2 \text{ atm} = 0,692 \text{ atm}$ , que sustituidas en la expresión de  $K_p$ , da como valor:

$$K_p = \frac{P_{PCl_3} \cdot P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = \frac{0,654^2 \text{ atm}^2}{0,692 \text{ atm}} = 0,62 \text{ atm}.$$

También puede calcularse las presiones parciales utilizando la ecuación de estado de los gases ideales. INTENTALO.

Otra forma de calcular  $K_p$  es obtener, a partir de las concentraciones, el valor de  $K_c$ , y de la relación entre ambas constantes, obtener el valor de  $K_p$ . INTENTALO.

**Resultado: a)  $\alpha = 48,6 \%$ ; b)  $K_p = 0,62 \text{ atm}$ .**