

BLOQUE PRIMERO.-

CUESTIÓN 2.- Suponiendo que las siguientes sustancias: HCl, CH₃OH, CH₄, KCl, Na y Si, se encuentran a temperatura ambiente, escoge entre ellas la más representativa de:

- Un gas que en disolución acuosa conduce la corriente eléctrica.
- Un sólido no conductor que se transforma en conductor al fundir.
- Un sólido de alta conductividad eléctrica que funde alrededor de 100 °C.
- Un sólido covalente de alto punto de fusión.
- Un gas formado por moléculas tetraédricas.
- Un líquido con enlaces de hidrógeno.

Solución:

a) El HCl es el gas que en disolución conduce la corriente eléctrica. Ello es debido a la diferencia de electronegatividad tan elevada entre los elementos H y Cl, lo que polariza el enlace H–Cl y favorece su disociación en disolución, y la presencia de los iones H⁺ y Cl⁻ son los responsables de la conducción de la corriente eléctrica.

b) La sal KCl en estado sólido no conducen la corriente por encontrarse los iones K⁺ y Cl⁻ fijos en la red iónica cristalina, y esa falta de movilidad de los iones es la que no permite que, en estado sólido, el compuesto pueda conducir la corriente eléctrica. En cambio, si se funde, la ruptura de la red iónica deja a los iones en libertad y ahora son conductores de la corriente eléctrica.

c) El metal alcalino Na es un muy buen conductor de la corriente, al disponer de bandas llenas o casi llenas de electrones solapadas, o muy próximas, a bandas vacías, lo que facilita la movilidad de los electrones y, por ello, su facilidad para conducir la corriente eléctrica. Su punto de fusión, por ser un metal alcalino, es de los más bajos entre los metales, estando próximo a los 100 °C.

d) El elemento Si es el sólido covalente, que en condiciones estándar, forma una red cristalina en cuyos nudos se encuentra átomos de Si unidos por enlaces covalentes. La estabilidad que proporciona el enlace covalente es la razón de su elevado punto de fusión.

e) El metano, CH₄, es el gas en el que sus moléculas poseen geometría tetraédrica, pues la carencia de pares de electrones libres sobre el átomo central, hace que los pares de electrones compartidos se orienten en el espacio hacia los vértices de un tetraedro, para así conseguir una mínima interacción electrostática entre ellos.

f) El metanol, CH₃OH, es el líquido cuyas moléculas se unen entre sí por enlaces de hidrógeno. Ello se debe a que el átomo de hidrógeno se une covalentemente a un átomo muy electronegativo y de pequeño radio como es el oxígeno, por lo que el enlace O–H se encuentra muy polarizado, orientándose las moléculas en la dirección adecuada, polo positivo hacia polo negativo, lo que proporciona al líquido una mayor cohesión molecular y, por ello, un mayor punto de fusión y ebullición.

CUESTIÓN 3.- Suponiendo que se ha alcanzado el equilibrio para el proceso:

$\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 (\text{g}) \quad \Delta H < 0$, razona si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:

- Al aumentar la presión total disminuye la concentración de amoníaco.
- Al aumentar la temperatura aumenta la presión parcial de N₂.
- En presencia de un catalizador aumenta la concentración de NH₃.

Solución:

a) Falsa. Al aumentar la presión disminuye el volumen, por lo que el sistema evoluciona en el sentido en el que aparece una menor cantidad de materia, un menor número de moles, hacia la derecha incrementando la concentración de amoníaco.

b) Verdadera. Al aumentar la temperatura, dar calor, a un sistema en equilibrio, éste tiende a absorber el calor suministrado para restablecer el equilibrio, para lo que realiza la reacción endotérmica, es decir, el sistema desplaza el equilibrio hacia la izquierda, por lo que, al crecer la concentración de N₂ (número de moléculas por unidad de volumen), aumenta su presión parcial.

c) Falsa. Un catalizador sólo influye sobre la velocidad de una reacción al actuar sobre la energía de activación de la misma, por lo que el equilibrio no sufre alteración alguna, sino que se alcanza con más rapidez si el catalizador es positivo, no afectando para nada a la concentración del NH_3 .

CUESTIÓN 5.- Se tienen dos cubas electrolíticas conectadas en serie, la primera contiene una disolución de sulfato de níquel (II), y la segunda una disolución de nitrato de plata. Se hace pasar una corriente continua depositándose 0,650 g de plata. Calcula:

- Los gramos de níquel que se habrán depositado en la primera celda.
- La cantidad de corriente que habrá pasado a través de las cubas.
- El tiempo necesario para la deposición si por la pila circula una corriente de 2,5 amperios.

DATOS: $1 F = 96.500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; $A_r(\text{Ag}) = 107,9 \text{ u}$; $A_r(\text{Ni}) = 58,7 \text{ u}$.

Solución:

a) Al estar las cubas conectadas en serie circula por ellas la misma carga eléctrica.

La expresión que calcula la masa de plata depositada es: $m_{\text{Ag}} = \frac{M(\text{Ag}) \cdot Q}{z \cdot F}$ que es la misma que la que determina la masa de níquel que se deposita.

Por pasar por cada cuba electrolítica la misma carga eléctrica, despejándola de la expresión para la plata y sustituyendo su valor en la del níquel, se obtiene la relación entre la masa de plata obtenida con las masas molares del níquel, plata y número de electrones de la reducción del níquel, es decir, la masa de níquel se obtiene multiplicando la masa de plata por la masa molar del Ni y dividiendo por el producto de la masa molar de la plata con el número de electrones de su reducción, $2 e^-$:

$$0,650 \text{ g Ag} \cdot \frac{58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ Ni}}{107,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ Ag} \cdot 2} = 0,177 \text{ g Ni.}$$

b) De la ecuación deducida de las leyes de Faraday se determina la cantidad de carga eléctrica que circula por las cubas:

$$m_{\text{Ag}} = \frac{M(\text{Ag}) \cdot Q}{z \cdot F} \Rightarrow Q = \frac{m_{\text{Ag}} \cdot z \cdot F}{M(\text{Ag})} = \frac{0,650 \text{ g Ag} \cdot 1 \cdot 96500 \text{ C}}{107,9 \text{ g Ag}} = 581,325 \text{ C.}$$

c) Despejando el tiempo de la ecuación deducida de las leyes de Faraday y operando:

$$m_{\text{Ag}} = \frac{M(\text{Ag}) \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \Rightarrow t = \frac{m_{\text{Ag}} \cdot z \cdot F}{M(\text{Ag}) \cdot I} = \frac{0,650 \text{ g Ag} \cdot 1 \cdot 96500 \text{ A} \cdot \text{s}}{107,9 \text{ g Ag} \cdot 2,5 \text{ A}} = 232,53 \text{ s.}$$

También se puede obtener el tiempo despejándolo de la relación:

$$Q = I \cdot t \Rightarrow t = \frac{Q}{I} = \frac{581,325 \text{ A} \cdot \text{s}}{2,5 \text{ A}} = 232,53 \text{ s.}$$

Resultado: a) 0,177 g Ni; b) Q = 581,325 C; c) 232,53 s.

BLOQUE SEGUNDO.-

PROBLEMA 2.- La reacción de descomposición de 25 g de hidrógenocarbonato sódico se lleva a cabo a 100 °C en un recipiente de 2 L. Sabiendo que la constante de equilibrio, K_p , a esa temperatura vale 0,231. Calcula:

- Las presiones parciales y la presión total en equilibrio de los gases formados.
- La cantidad de hidrógenocarbonato que queda sin descomponer.



DATOS: $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{Na}) = 23 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

$$M(\text{NaHCO}_3) = 84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) Por tratarse de un equilibrio heterogéneo, en la constante de equilibrio sólo intervienen las sustancias gaseosas, y por existir el mismo número de moles de estas, agua y dióxido de carbono, la

presión total en el interior del recipiente es la suma de las presiones parciales de cada gas. La presión parcial de los gases se obtiene de la expresión de la constante de equilibrio K_p :

$$K_p = P_{H_2O} \cdot P_{CO_2} \Rightarrow P_{H_2O} = P_{CO_2} = \sqrt{0,231} = 0,48 \text{ atm, y la presión total: } P_t = 2 \cdot 0,48 = 0,96 \text{ atm.}$$

b) Del valor de la presión parcial de cualquiera de los dos gases, llevándola a la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo las variables conocidas por sus valores, despejando el número de moles y operando, se obtiene su valor, a partir del cual, se determinan los moles y masa del NaHCO_3 que se descomponen. Los moles de H_2O o CO_2 en los que se descompone el NaHCO_3 son:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,48 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 373 \text{ K}} = 0,0314 \text{ moles de } \text{H}_2\text{O} \text{ o } \text{CO}_2.$$

Como es indiferente tomar los moles de H_2O o CO_2 , pues en la descomposición se produce un mol de cada uno, es decir, por cada 2 moles de NaHCO_3 que se descompone se forma un mol de H_2O y un mol de CO_2 , tomando como sustancia de trabajo el CO_2 y multiplicando sus moles por la relación molar $\text{NaHCO}_3\text{-CO}_2$ y el correspondiente factor de conversión gramos-mol de NaHCO_3 , se obtienen los gramos de sustancia que se descomponen:

$$0,0314 \text{ moles } \text{CO}_2 \cdot \frac{2 \text{ mol } \text{NaHCO}_3}{1 \text{ mol } \text{CO}_2} \cdot \frac{84 \text{ g } \text{NaHCO}_3}{1 \text{ mol } \text{NaHCO}_3} = 5,28 \text{ g de } \text{NaHCO}_3, \text{ siendo la masa de}$$

hidrogenocarbonato de sodio que queda sin descomponer: $25 \text{ g} - 5,28 \text{ g} = 19,72 \text{ g}$.

Resultado: a) $P(\text{H}_2\text{O}) = P(\text{CO}_2) = 0,48 \text{ atm}$; $P_t = 0,96 \text{ atm}$; b) $19,72 \text{ g de } \text{NaHCO}_3$.

PROBLEMA 3.- Para una reacción química $A(g) + B(g) \rightarrow AB(g)$.

- Calcula el intervalo de temperatura en el que la reacción es espontánea si: $\Delta H = -70 \text{ kJ}$ y $\Delta S = -140 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.
- Calcula la temperatura a la que se alcanza el equilibrio si $\Delta H = 70 \text{ kJ}$ y $\Delta S = -140 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.
- ¿Qué significan los signos de ΔH y ΔS .

Solución:

a) La espontaneidad de una reacción viene dada por el valor de ΔG ; si $\Delta G < 0$, es espontánea; si $\Delta G = 0$, se encuentra en equilibrio; y si $\Delta G > 0$, es imposible.

Como el valor de ΔG se obtiene de la expresión $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, despejando T , sustituyendo valores y operando, sale la temperatura de equilibrio de la reacción y, a partir de ella o hasta ella, se tiene el intervalo de temperatura para la que la reacción es espontánea:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-70 \text{ kJ}}{-140 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}} = 500 \text{ K, siendo la reacción espontánea desde } 499 \text{ K} \text{ hacia abajo,}$$

pues para estas temperaturas se cumple que $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$, y en este caso siempre es $\Delta G < 0$.

b) Para estas condiciones nunca se puede producir un equilibrio, pues si al valor de la entalpía positiva, se le suma el producto de la temperatura por la entropía, $- [T \cdot (-\Delta S)] = T \cdot \Delta S$, jamás puede ocurrir que $\Delta G = 0$, es decir, no puede alcanzarse un equilibrio.

c) Los signos de ΔH significan que el proceso es exotérmico o endotérmico, desprende calor o hay que comunicar calor, si $\Delta H < 0$ o $\Delta H > 0$, mientras que los de ΔS pone de manifiesto si el proceso se realiza con aumento del orden o desorden molecular, si $\Delta S < 0$ o $\Delta S > 0$.

Resultado: a) Para $T < 499 \text{ K}$; b) $T = - 500 \text{ K}$.