

OPCIÓN A

PROBLEMA 2.- Al calentar una mezcla de 4 moles de CO_2 y 2 moles de H_2 en un recipiente de 1 L a 100°C , se alcanza el equilibrio cuando se han formado 0,6 moles de CO y 0,6 moles de H_2O (g).

- Calcula la constante de equilibrio de la reacción.
- Si una vez alcanzado el equilibrio se reduce la presión total del sistema a la mitad, ¿aumentará la cantidad de CO formado?
- ¿Cómo afectaría a la reacción la introducción de 0,1 moles de H_2O (g) una vez alcanzado el equilibrio? Calcula las nuevas concentraciones cuando se restablezca el equilibrio.

Solución:

a) La ecuación química correspondiente al equilibrio, con sus respectivos moles es:

$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$

Moles en el equilibrio: 3,4 1,4 0,6 0,6

que al estar contenidos en un volumen de 1 L, son las concentraciones en el equilibrio.

Sustituyendo estas concentraciones en la constante de equilibrio K_c :

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{0,6\text{M} \cdot 0,6\text{M}}{3,4\text{M} \cdot 1,4\text{M}} = 7,56 \cdot 10^{-2}.$$

b) Al disminuir la presión del sistema, el equilibrio no sufre alteración por existir el mismo número de moles en ambos miembros de la ecuación química.

c) Al introducir 0,1 moles de agua, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda para subsanar la alteración producida, aumentando la recuperación de CO_2 y H_2 .

Llamando "x" a los moles de agua y monóxido de carbono que reaccionan, los moles o concentraciones, el volumen del recipiente es 1 L, en el equilibrio son:

$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$

moles en el equilibrio: 3,4 + x 1,4 + x 0,7 - x 0,6 - x

que sustituidos en la constante de equilibrio y resolviendo la ecuación de segundo grado que resulta, sale para x el valor:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} \Rightarrow 7,56 \cdot 10^{-2} = \frac{(0,7-x)\text{M} \cdot (0,6-x)\text{M}}{(3,4+x)\text{M} \cdot (1,4+x)\text{M}} \Rightarrow 0,9244 \cdot x^2 - 0,937 \cdot x + 0,06 = 0,$$

que da para x: $x = 0,145$ moles o moles $\cdot \text{L}^{-1}$ al ser el volumen del recipiente 1 L.

Las nuevas concentraciones en el equilibrio son:

$[\text{CO}_2] = 3,4 + 0,145 = 3,545 \text{ M}$; $[\text{H}_2] = 1,4 + 0,145 = 1,545 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,7 - 0,145 = 0,555 \text{ M}$; $[\text{CO}] = 0,6 - 0,145 = 0,455 \text{ M}$.

Resultado: a) $K_c = 7,56 \cdot 10^{-2}$; c) $[\text{CO}_2] = 3,545 \text{ M}$; $[\text{H}_2] = 1,545 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,555 \text{ M}$; $[\text{CO}] = 0,455 \text{ M}$.

PROBLEMA 3.- Dadas dos disoluciones de 30 mL de ácido acético y ácido clorhídrico 0,5 M:

- Calcula el pH de ambas disoluciones.
- ¿Qué cantidad de agua habrá que añadir a la más ácida para que ambas lleguen al mismo pH?

DATO: $K_a(\text{HAc}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Solución:

a) La disolución de ácido clorhídrico se encuentra totalmente disociada en sus iones, siendo la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ igual a la de la disolución, 0,5 M, por lo que su pH es: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,5 = 0,3$.

Para conocer el pH de la disolución de ácido acético hay de determinar el valor de $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Llamando "x" a la concentración de ácido que se disocia, las concentraciones de todas las especies al inicio y en el equilibrio de disociación son:

$$\text{CH}_3\text{COOH (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- \text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{(aq)}$$

Concentración en el inicio:	0,5	0	0
Concentraciones en equilibrio:	0,5 - x	x	x

que llevadas a la constante ácida, K_a , del ácido acético, despreciando x en el denominador por ser muy pequeño frente a 0,5 y operando, sale para x el valor:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,5 - x} \Rightarrow x = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

El pH de la disolución de ácido acético es: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 3 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 3 = 3 - 0,48 = 2,52$.

b) La más ácida de las dos disoluciones es la de menor pH, la de ácido clorhídrico, que es la que hay que diluir para igualar los pH de ambas disoluciones.

Como los moles de la disolución de HCl han de ser los mismos en la disolución diluida que en la concentrada, calculando los moles de la disolución de partida, y la concentración de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ igual a la de la disolución, aplicando la definición de molaridad y despejando el volumen en la diluida se obtiene su valor, que al restarle el volumen de la disolución concentrada da el volumen de agua a añadir.

Los moles de HCl en la disolución concentrada son: $n = M \cdot V = 0,5 \text{ moles} \cdot 0,030 \text{ L} = 0,015 \text{ moles}$.

La concentración de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en la disolución diluida es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,52} = 10^{0,48} \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, que es la concentración de la disolución diluida de HCl. De la definición de molaridad:

$$M = \frac{n \text{ (moles)}}{V \text{ (L)}} \Rightarrow V \text{ (L)} = \frac{n \text{ (moles)}}{M \text{ (moles} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}} = \frac{0,015 \text{ moles}}{3 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 5 \text{ L, que restándole el volumen de la}$$

disolución concentrada, 0,030 L, se tiene el volumen de agua a añadir: $V \text{ (agua)} = 5 \text{ L} - 0,03 \text{ L} = 4,97 \text{ L}$.

Resultado: a) pH (HCl) = 0,3; pH (acético) = 2,52; b) V (agua) = 4,97 L.

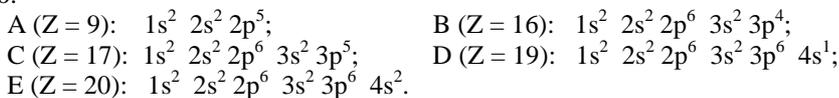
OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- El número atómico de cinco elementos A, B, C, D y E es 9, 16, 17, 19 y 20, respectivamente. Indica justificando las respuestas:

- a) **Cuál de ellos es un metal alcalino.**
- b) **El elemento más electronegativo.**
- c) **El de menor potencial de ionización.**
- d) **El de valencia - 2.**
- e) **Qué tipo de enlace se forma en la unión de C y D.**

Solución:

a) Para determinar cuál de los elementos es un metal alcalino, así como las demás propiedades propuestas en los siguientes apartados, es necesario escribir las configuraciones electrónicas de cada elemento.



Un metal alcalino se caracteriza por poseer en su último nivel energético la configuración electrónica ns^1 , la que corresponde al elemento D.

b) La electronegatividad es una propiedad periódica que aumenta al avanzar de izquierda a derecha en un período, y disminuye al bajar en un grupo. Al pertenecer los elementos A y C al grupo 17, son los que presentan una mayor electronegatividad, y de ellos el A es el más electronegativo por estar primero en su grupo.

c) El potencial o energía de ionización es también una propiedad periódica que aumenta al avanzar en un período de izquierda a derecha, y disminuye al bajar en un grupo, por lo que el elemento de menor energía de ionización es el D, pues pertenece al grupo 1 y es, de los elementos propuestos el que está más bajo en su grupo.

d) Para que un elemento adquiera valencia -2 , ha de ser un no metal al que le faltan 2 electrones en su última capa, para adquirir configuración electrónica de gas noble. Este elemento es el B.

e) Entre los elementos C, no metal del grupo de los halógenos, y el elemento D, metal del grupo de los alcalinos, se produce un enlace iónico, en el que el metal cede su último electrón al no metal para formar un compuesto iónico.

CUESTIÓN 2.- Deduce razonadamente y escribiendo la reacción ajustada:

a) Si el hierro en su estado fundamental puede ser oxidado a hierro (II) con MoO_4^{2-} .

b) Si el hierro (II) puede ser oxidado a hierro (III) con NO_3^- .

DATOS: $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{MoO}_4^{2-}/\text{Mo}^{3+}) = 0,51 \text{ V}$; $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V}$;

$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

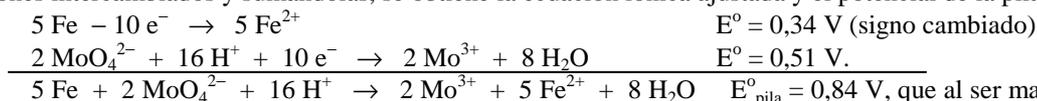
Solución:

a) Para saber si el hierro puede ser oxidado por el MoO_4^{2-} se determina la E°_{pila} , y si es mayor que cero, la oxidación es espontánea, mientras que si es menor que cero es imposible. El par de potencial estándar negativo es el que se oxida.

Del valor de los potenciales se deduce que el hierro es oxidado a hierro (II), siendo las semirreacciones de oxidación-reducción con sus potenciales estándar de reducción, cambiado de signo el del par que se oxida:



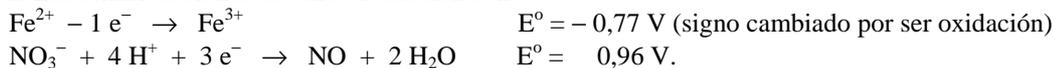
Multiplicando las semirreacciones de oxidación por 5 y la de reducción por 2, para igualar los electrones intercambiados y sumándolas, se obtiene la ecuación iónica ajustada y el potencial de la pila:



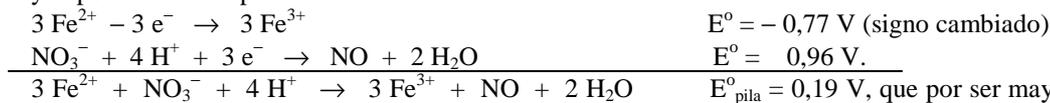
que cero indica que la oxidación del hierro por el MoO_4^{2-} es espontánea.

b) Procediendo igual que en el apartado anterior para los iones Fe^{2+} y NO_3^- , si el potencial de la pila es positivo la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} por el ión NO_3^- es espontánea, y si es menor imposible.

El par de potencial estándar menor es el que se oxida, y se le cambia el signo por no ser una reducción. Las semirreacciones de oxido-reducción son:



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3 y sumándolas, se obtiene la ecuación iónica ajustada y el potencial de la pila:



que cero indica que la oxidación del hierro (II) por el ión nitrato es espontánea.

PROBLEMA 2.- En un recipiente de 10 L se introducen 0,6 moles de tetróxido de dinitrógeno a 348,2 K. La presión en el equilibrio es de 2 atm. Calcula para el equilibrio $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$:

a) El número de moles de cada sustancia en el equilibrio.

b) El valor de K_p a esa temperatura.

DATO: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) Siendo "x" los moles de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ que se disocian, los moles iniciales y en el equilibrio de los diferentes gases son:



El número de moles en el equilibrio es: $n = 0,6 - x + 2 \cdot x = 0,6 + x$, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales da para x el valor:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \Rightarrow 0,6 + x = \frac{2 \text{ atm} \cdot 10 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 348,2 \text{ K}} = 0,7 \text{ moles} \Rightarrow$$

$x = 0,7 - 0,6 = 0,1 \text{ moles}$, y los moles de cada gas en el equilibrio son: $\text{N}_2\text{O}_4 = 0,5 \text{ moles}$ y $\text{NO}_2 = 0,2 \text{ moles}$.

b) Las presiones parciales pueden obtenerse a partir de las fracciones molares o de la ecuación de estado de los gases. Utilizando la segunda opción:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,5 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 348,2 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 1,43 \text{ atm.}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,2 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 348,2 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 0,57 \text{ atm.}$$

Sustituyendo estas presiones en la constante de equilibrio K_p :

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{0,2^2 \text{ atm}^2}{0,5 \text{ atm}} = 0,08 \text{ atm.}$$

Resultado: a) $\text{N}_2\text{O}_4 = 0,5 \text{ moles}$; $\text{NO}_2 = 0,2 \text{ moles}$; b) $K_p = 0,08 \text{ atm}$.