

BLOQUE A

PROBLEMA 1.- En un matraz de 1 litro de capacidad se introducen 0,5 moles de HI y parte del mismo se descompone según la reacción: $2\text{HI (g)} \rightleftharpoons \text{H}_2 \text{(g)} + \text{I}_2 \text{(g)}$. Si cuando se alcanza el equilibrio a una temperatura de 400 °C, el valor de K_c es $1,56 \cdot 10^{-2}$, calcula:

- El valor de K_p .
- La concentración de cada especie en el equilibrio.
- La presión total en el equilibrio.

Solución:

a) Al ser el volumen del reactor 1 L, la concentración de las sustancias coinciden con sus moles. La relación entre las constantes de equilibrio K_c y K_p es: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, en donde Δn es la diferencia entre los moles de los productos y reactivos de la reacción, que en este caso vale: $\Delta n = 2 - 2 = 0$, siendo el valor de $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^0 \Rightarrow K_p = K_c = 0,0156$.

b) Los moles iniciales y en el equilibrio de disociación del HI, llamando "x" a los moles que se disocian son:



Sustituyendo las concentraciones en la expresión de K_c sale para x:

$$K_c = \frac{[\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{HI}]^2} \Rightarrow 0,0156 = \frac{x^2 \cdot \cancel{\text{moles}^2}}{(0,5 - 2 \cdot x)^2 \cdot \cancel{\text{moles}^2}} \Rightarrow 0,94 \cdot x^2 + 0,0318 \cdot x - 0,0039 = 0,$$

que resuelta proporciona para x el valor: $x = 0,05$ moles, siendo la concentración de cada especies en el equilibrio: $[\text{HI}] = \frac{(0,5 - 2 \cdot 0,05) \text{ moles}}{1 \text{ L}} = 0,4 \text{ M}$; $[\text{I}_2] = [\text{H}_2] = \frac{0,05 \text{ moles}}{1 \text{ L}} = 0,05 \text{ M}$.

c) Los moles totales en el equilibrio es: $n_t = 0,4 + 0,05 + 0,05 = 0,5$, que llevados a la ecuación de los gases ideales después de despejar la presión, junto con el valor de las demás variables, y operando se obtiene el valor de ésta:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,5 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \cancel{\text{L}} \cdot \cancel{\text{mol}^{-1}} \cdot \cancel{\text{K}^{-1}} \cdot 673 \text{ K}}{1 \cancel{\text{L}}} = 27,6 \text{ atm}.$$

Resultado: a) $K_p = 0,0156$; b) $[\text{HI}] = 0,4 \text{ M}$; $[\text{I}_2] = [\text{H}_2] = 0,05 \text{ M}$; c) $P_t = 27,6 \text{ atm}$.

PROBLEMA 2.- A 25 °C, el valor de la constante del producto de solubilidad del bromuro de plata es de $7,7 \cdot 10^{-13}$.

- Calcula la solubilidad del bromuro de plata en agua pura a esa temperatura, expresada en mg/L.
- Explica cómo afectaría a la solubilidad de la misma, la adición de bromuro de sodio sólido.

Solución:

a) El equilibrio de ionización del bromuro de plata es: $\text{AgBr} \rightleftharpoons \text{Br}^- + \text{Ag}^+$.

De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la sal en disolución es $S \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$, la solubilidad de los iones Ag^+ y Br^- es S.

Del producto de solubilidad: $P_s = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{Br}^-] = S \cdot S = S^2$, sustituyendo las variables conocidas por sus valores, despejando S y operando:

$$7,7 \cdot 10^{-13} = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{7,7 \cdot 10^{-13}} = \sqrt{77 \cdot 10^{-14}} = 8,77 \cdot 10^{-7} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ que expresada en g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ es: } 8,77 \cdot 10^{-7} \frac{\cancel{\text{moles}}}{\text{L}} \cdot \frac{188 \text{ g}}{1 \cancel{\text{mol}}} = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

b) La sal, NaBr, que se adiciona se disuelve totalmente en sus iones, y la concentración de iones Br^- en la disolución es la debida, casi en exclusividad, a la procedente de la sal añadida, por lo que, al ser

la concentración total de iones bromuro en la nueva disolución muy superior a la inicial, el equilibrio de ionización de la sal poco soluble se desplaza hacia la izquierda, es decir, hacia la formación del producto insoluble, disminuyendo su solubilidad.

Resultado: a) $1,65 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

PROBLEMA 3.- Se quiere preparar un litro de una disolución 0,3 M de FeSO_4 de densidad $1,02 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. En el laboratorio se dispone de sulfato de hierro (II) con una riqueza del 75 %. Calcula:

- ¿Cuántos gramos del sulfato de hierro (II) del 75 % de riqueza necesitaremos para obtener la disolución deseada?
- ¿Cómo prepararía la disolución? Nombra el material que utilizaría.
- Calcula la concentración molal de dicha disolución.

Solución:

a) El litro de disolución contiene 0,3 moles de FeSO_4 a los que corresponden la masa:

$$\text{masa} = \text{moles} \cdot \text{masa molar} = 0,3 \text{ moles} \cdot 151,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 45,54 \text{ g}.$$

Al ser la riqueza del sulfato de hierro del 75 %, ha de tomarse del mismo la masa:

$$\text{Masa} = 45,54 \text{ g} \cdot \frac{100 \text{ g sulfato impuro}}{75 \text{ g sulfato puro}} = 60,72 \text{ g FeSO}_4 \text{ del 75 \%}.$$

b) Se pesa la masa de sulfato de hierro (II), se disuelve en un vaso de precipitado en cierta cantidad de agua destilada, se vierte en un matraz de volumen 1 L y se completa de agua hasta enrasar.

c) La masa de la disolución es: $\text{masa} = d \cdot V = 1,02 \frac{\text{g disol}}{\text{mL disol}} \cdot 1.000 \text{ mL disol} = 1.020 \text{ g}$, y al contener 0,3 moles, 45,54 g de sulfato de hierro (II), la masa de agua es $1.020 \text{ g} - 45,54 \text{ g} = 974,46 \text{ g} = 0,974 \text{ Kg}$, siendo la molalidad de la disolución: $m = \frac{\text{moles soluto}}{\text{kg disolvente}} = \frac{0,3 \text{ moles}}{0,974 \text{ kg}} = 0,31 \text{ molal}$.

Resultado: a) 60,72 g; c) 0,31 molal.

BLOQUE B

PROBLEMA 1.- En una fábrica se producen 2000 toneladas diarias de cemento con un contenido del 65 % en masa de óxido de calcio que procede de la descomposición del carbonato de calcio según la siguiente reacción: $\text{CaCO}_3 (\text{s}) \rightarrow \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$

- Calcula el volumen de dióxido de carbono, expresado en m^3 , que se emitirá diariamente a la atmósfera si la emisión se realiza a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ y a una presión de 1,5 atmósferas.
- Si el rendimiento del proceso fuese del 90 %, ¿cuál sería el consumo diario de piedra caliza, si la misma tiene una riqueza del 95 % en carbonato de calcio?

Solución:

a) De las toneladas de cemento se obtienen los moles de CaO que, según la reacción, son los mismos que se obtienen de CO_2 . Estos moles son:

$$n (\text{CaO}) = 2.000 \text{ t} \cdot \frac{65}{100} \cdot \frac{1.000 \text{ Kg}}{1 \text{ tonelada}} \cdot \frac{1.000 \text{ g}}{1 \text{ Kg}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaO}}{56 \text{ g CaO}} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CaO}} = 23214,3 \text{ moles CO}_2, \text{ que}$$

llevados a la ecuación de estado de los gases ideales, después de despejar el volumen, sustituir las demás variables por sus valores y operar, se obtiene el volumen de CO_2 que se emiten:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{23.214,3 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 523 \text{ K}}{1,5 \text{ atm}} = 663.711,9 \text{ L} = 663,71 \text{ m}^3.$$

b) La estequiometría de la reacción indica que, si el rendimiento de la reacción es del 100 %, un mol de carbonato produce un mol de óxido de calcio, luego, si el cemento producido en un día contiene

23.214,3 moles de CaO, esos son los mismos moles de CaCO₃ empleados si estuviese puro, pero al tener una pureza del 95 %, los moles que han debido utilizarse son: $23.214,3 \text{ moles} \cdot \frac{100}{95} = 24.436,1 \text{ moles}$.

Además, al ser el rendimiento de la reacción del 90 %, los moles de caliza que se han consumido en realidad son: $24.436,1 \text{ moles} \cdot \frac{100}{90} = 27.151,22 \text{ moles}$ de piedra caliza.

Resultado: a) $V(\text{CO}_2) = 663,7 \text{ m}^3$; b) **27.151,2 moles.**

PROBLEMA 2.- Para el proceso $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ a 298 K, calcula:

- La entalpía de reacción indicando si es un proceso exotérmico o endotérmico.
- La variación de entropía y energía libre. Indica si se trata de un proceso espontáneo en estas condiciones, y en qué intervalo de temperaturas lo será (supón que la entalpía y la entropía no varían con la temperatura).
- En qué sentido se desplazaría el equilibrio si:
 - Se aumenta la temperatura a presión constante.
 - Se disminuye la presión total a temperatura constante.

DATOS: $\Delta H_f^\circ(\text{N}_2\text{O}) = 81,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{NO}_2) = 33,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $S^\circ(\text{N}_2\text{O}) = 220,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $S^\circ(\text{NO}_2) = 240,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $S^\circ(\text{O}_2) = 205,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) La variación de entalpía de la reacción se determina por la expresión:

$$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = 2 \cdot \Delta H_f^\circ[\text{NO}_2(\text{g})] - \Delta H_f^\circ[\text{N}_2\text{O}(\text{g})]$$

$$\Delta H_r^\circ = 2 \cdot 33,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 81,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -15,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

El signo menos que precede al valor indica que el calor es desprendido, y por ello, la reacción es exotérmica.

b) Al producirse una disminución en el número de moles gaseosos, ha habido un reordenamiento molecular y, por ello, una disminución en la variación de entropía, es decir, la variación de entropía de la reacción es negativa, $\Delta S^\circ < 0$. Su valor es:

$$\Delta S_r^\circ = \sum n \cdot \Delta S^\circ \text{ productos} - \sum m \cdot \Delta S^\circ \text{ reactivos} = 2 \cdot 240,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - (220,1 + \frac{3}{2} \cdot 205,2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -47,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La variación de energía libre viene determinada por la expresión $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$, luego, si se sustituyen los valores de entalpía, entropía y temperatura absoluta y se opera se tiene el valor:

$$\Delta G^\circ = -15,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \cdot (-47,7 \cdot 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -0,985 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

En la expresión $\Delta G^\circ = -15,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - T \cdot (-47,7 \cdot 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ si se cumple que, el valor absoluto de la entalpía de reacción es mayor que el valor absoluto de la temperatura por entropía, es decir, $|\Delta H^\circ| > |T \cdot \Delta S^\circ|$, se obtiene un valor negativo de la variación de energía libre, y esto tiene lugar para temperaturas bajas.

Despejando la temperatura de la expresión para $\Delta G^\circ = 0$, sistema en equilibrio, y operando, sale el valor: $T = \frac{-15,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{-47,7 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = 318,66 \text{ K}$. A menor temperatura la reacción es espontánea.

c) 1.- Si se aumenta la temperatura se suministra calor al sistema, que reacciona absorbiéndolo y desplazando el equilibrio en el sentido endotérmico de la reacción, hacia la izquierda.

2.- Si se disminuye la presión aumenta el volumen y disminuye la concentración molar, y por ello, el número de moléculas por unidad de volumen, y el sistema corrige la alteración haciendo que se descomponga el NO₂ para producir NO₂ y O₂ y hacer crecer el número de moléculas por unidad de volumen, por lo que, el sistema evoluciona desplazándose hacia la izquierda, hacia donde hay un mayor número de moles gaseosos.

Resultado: a) $-15,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $\Delta S_r^\circ = -47,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta G^\circ = -0,985 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; c) **Izquierda.**

PROBLEMA 3.- Se necesitan 60 cm³ de una disolución 0,1 M de NaOH para reaccionar completamente con 30 cm³ de una disolución de ácido fórmico diluida. Si los volúmenes son aditivos:

- Calcula la molaridad de la disolución diluida de ácido fórmico y su pH.

b) Indica, razonando la respuesta, si el pH al final de la reacción será ácido, básico o neutro.
 DATOS: $K_a(\text{HCOOH}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$.

Solución:

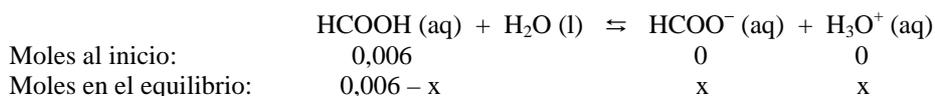
a) La reacción de neutralización es: $\text{HCOOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHCOO} + \text{H}_2\text{O}$.

La reacción indica que un mol de ácido reacciona con un mol de base, luego, si se saben los moles de base también se conocen los de ácido.

Moles de base: $n(\text{NaOH}) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,060 \text{ L} = 0,006 \text{ moles}$, que son los moles de ácido contenidos en los 30 mL de disolución ácida, a la que corresponde una concentración:

$$M(\text{HCOOH}) = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,006 \text{ moles}}{0,030 \text{ L}} = 0,2 \text{ M.}$$

Si en la disolución del ácido fórmico son x los moles que se disocian, los moles de cada especie al inicio y en el equilibrio son:



Sustituyendo estas concentraciones en la constante ácida K_a y resolviendo la ecuación de segundo grado que aparece, sale para x el valor:

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{0,006 - x} \Rightarrow x^2 + 0,00018 \cdot x - 0,00018 \cdot 0,006 = 0, \text{ siendo}$$

el valor de $x = 0,000945$ moles, que son los moles de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en la disolución, a la que corresponde la concentración: $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,000945 \text{ moles}}{0,030 \text{ L}} = 0,0315 \text{ M}$ y el pH: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,0315 = 1,50$.

b) Por tratarse de la sal de un ácido débil y base fuerte, el anión HCOO^- , en disolución, sufre hidrólisis según la ecuación: $\text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOOH} + \text{OH}^-$, por lo que al producirse iones hidróxidos, el pH de la disolución final es básico.

Resultado: a) 0,2 M; pH = 1,50; b) Básico.