

PVQ9-1\*

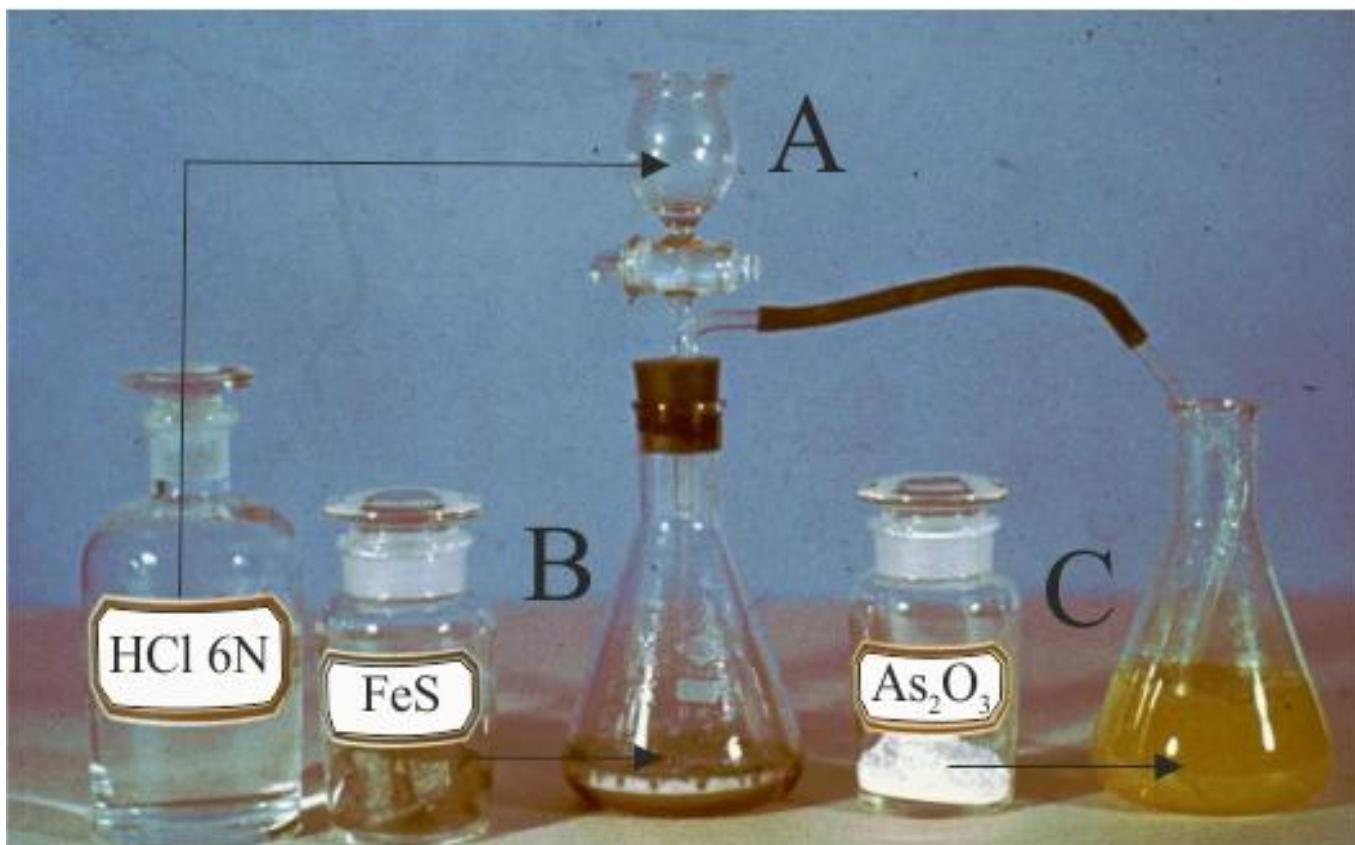


Figura 1

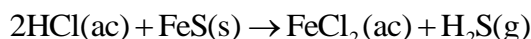
En el montaje de la figura se disponen en A, 10mL de ácido clorhídrico 6N, y en B cantidad suficiente de sulfuro de hierro(II). Se abre la llave del embudo de decantación y el gas resultante a 700mmHg de presión y 20°C, pasa por una disolución acuosa de trióxido de arsénico en C, que se vuelve amarilla, formándose un precipitado característico. Se pregunta:

- El volumen de gas desprendido en B. ¿qué gas es?
- El tipo de reacción que se produce en B y en C
- La cantidad de producto que se produce en C, suponiendo que reaccione todo el trióxido de arsénico

DATOS: Datos.Masas atómicas : S=32, As=75,  $R= 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

### SOLUCIÓN:

a) La reacción que se produce al abrir la llave y caer el líquido en B es:



El gas que se desprende en la reacción es sulfuro de hidrógeno que burbujea en el erlenmeyer C

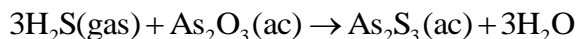
b) El reactivo limitante es el ácido clorhídrico, por lo tanto determinaremos los moles que reaccionan del mismo, para poder determinar los moles de gas desprendidos y determinar su volumen

$$\text{Moles de HCl: } n_{\text{HCl}} = \frac{6\text{Eq}}{\text{L}} \cdot 10\text{mL} \cdot \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \cdot 1 \frac{\text{mol}}{\text{Eq}} = 0,06 \text{ mol}$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, cada 2mol de HCl al reaccionar con el sulfuro de hierro(II), producen un mol de H<sub>2</sub>S, por lo tanto se producirán 0,03 mol de H<sub>2</sub>S. que ocuparán un volumen en las condiciones del problema de:

$$V_{\text{SH}_2} = \frac{0,03 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot (273 + 20)\text{K}}{700\text{mmHg} \cdot \frac{1\text{atm}}{760\text{mmHg}}} = 0,78\text{L}$$

La reacción en B es de desplazamiento, y en C, se produce una reacción de precipitación, puesto que precipita el sulfuro de arsénico(III), según la reacción:



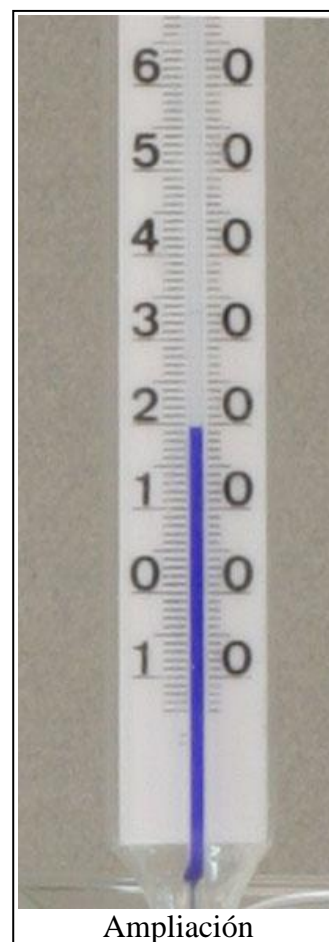
c) La estequiometría de esta reacción, implica que 3 moles de gas, producen un mol de sulfuro de arsénico(III), teniendo en cuenta que su masa molar es  $32 \cdot 3 + 75 \cdot 2 = 246\text{g/mol}$ , tendremos que

$$g_{\text{As}_2\text{O}_3} = 0,03 \text{ mol} \cdot \frac{1 \text{ mol As}_2\text{O}_3}{3 \text{ mol (H}_2\text{S)}} \cdot \frac{246\text{g}}{\text{mol}} = 2,46\text{g}$$

Un proceso endotérmico\*\*\*



Fotografía 1



**Datos masas atómicas H=1, N=14, O = 16**

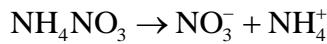
El vaso situado en la izquierda de la fotografía 1, contiene 25 gramos de una sal llamada nitrato de amonio. Sobre el agitador magnético está situado un vaso aislado que contiene 250 ml de agua y en ella está sumergido un termómetro que indica la temperatura del agua. A la derecha se ha ampliado el termómetro para que pueda hacerse la lectura de la temperatura.

- 1) El nitrato de amonio se disuelve fácilmente en agua. Indica las formulas del anión y catión que origina esta sal al disolverse en el agua.
- 2) Teniendo en cuenta la regla del octeto escribe las estructuras resonantes del anión y la estructura del catión.
- 3) Si el nitrato de amonio del vaso se calienta cuidadosamente se produce un gas (óxido de nitrógeno(I), vulgarmente llamado gas de la risa. Escribe esa reacción y calcula el volumen del gas obtenido medido a 18°C y 720 mm de presión.
- 4) Si el contenido del vaso se disuelve en agua hasta completar un litro de disolución, razone si la disolución resultante será, ácida , básica o neutra.
- 5) Si el contenido del vaso se añade a los 250 ml de agua contenidos en el vaso aislado se produce una disminución de la temperatura. La entalpia de disolución del nitrato de amonio en agua vale 25 kJ/mol . Determina la temperatura que indicaría el termómetro cuando toda

la sal se haya disuelto en el agua. Considerar que al disolución del nitrato de amonio en el agua tiene un calor específico de 4,18 J/(g °C).

## SOLUCIÓN

1)



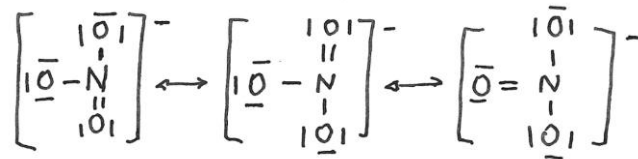
2)

N, número atómico  $Z=7$ , estructura electrónica del átomo  $1s^2 2s^2 2p^3$

O, número atómico  $Z=8$ , estructura electrónica del átomo  $1s^2 2s^2 2p^4$

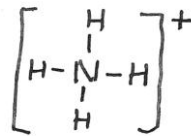
Número total de electrones de valencia en el anión nitrato: 5 del N, más  $3 \cdot 6 = 18$  del oxígeno +1 por la carga eléctrica del anión, total 24 electrones

Distribuimos esos 24 electrones entre los enlaces N-O estando cada átomo rodeado de 8 electrones. Cada línea representa un par electrónico.

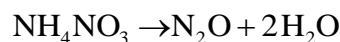


Dado que los enlaces son equivalentes son posibles entre otras, las tres estructuras indicadas, denominadas resonantes.

El nitrógeno aporta 5 electrones y uno de cada hidrógeno, hay que restar un electrón ya que el catión tiene carga positiva. En total  $5 + 4 \cdot 1 - 1 = 8$  electrones.



3)



$$\frac{1 \text{ mol de nitrato de amonio}}{1 \text{ mol de óxido}} = \frac{\frac{25 \text{ g}}{2 \cdot 14 + 4 \cdot 1 + 3 \cdot 16 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}}{n} \Rightarrow n = 0,31 \text{ mol}$$

Aplicamos la ecuación de los gases ideales

$$PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} = \frac{0,31 \cdot 0,082 \cdot (273 + 18)}{\frac{720}{760}} = 7,8 \text{ L}$$

4) El anión nitrato por proceder de un ácido fuerte no interacciona con el agua de la disolución. El catión amonio es el conjugado de una base débil y por consiguiente interacciona con el agua de la disolución, dando lugar a un equilibrio de hidrólisis



Este equilibrio determina que aumenten los protones hidratados y en consecuencia disminuya el pH, respecto del valor neutro; en definitiva la disolución tendrá carácter ácido.

- 5) El proceso de disolución del nitrato de amonio en agua es un proceso endotérmico, por esta razón el termómetro marcará al final del proceso una temperatura inferior a la inicial.  
Los moles de nitrato de amonio añadidos al agua del calorímetro se han calculado en el apartado 3).

$$\frac{25 \text{ g}}{2 \cdot 14 + 4 \cdot 1 + 3 \cdot 16 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,31 \text{ mol}$$

Calor absorbido

$$25 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot 0,31 \text{ mol} = 7,75 \text{ kJ} = 7,75 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Admitimos que todo ese calor es extraído de la disolución

$$Q = mC_e \cdot \Delta t \Rightarrow \Delta t = \frac{Q}{mC_e} = \frac{7,75 \cdot 10^3 \text{ J}}{(25 + 250) \text{ g} \cdot 4,18 \frac{\text{J}}{\text{g}} \text{ } ^\circ\text{C}} = 6,7^\circ\text{C}$$

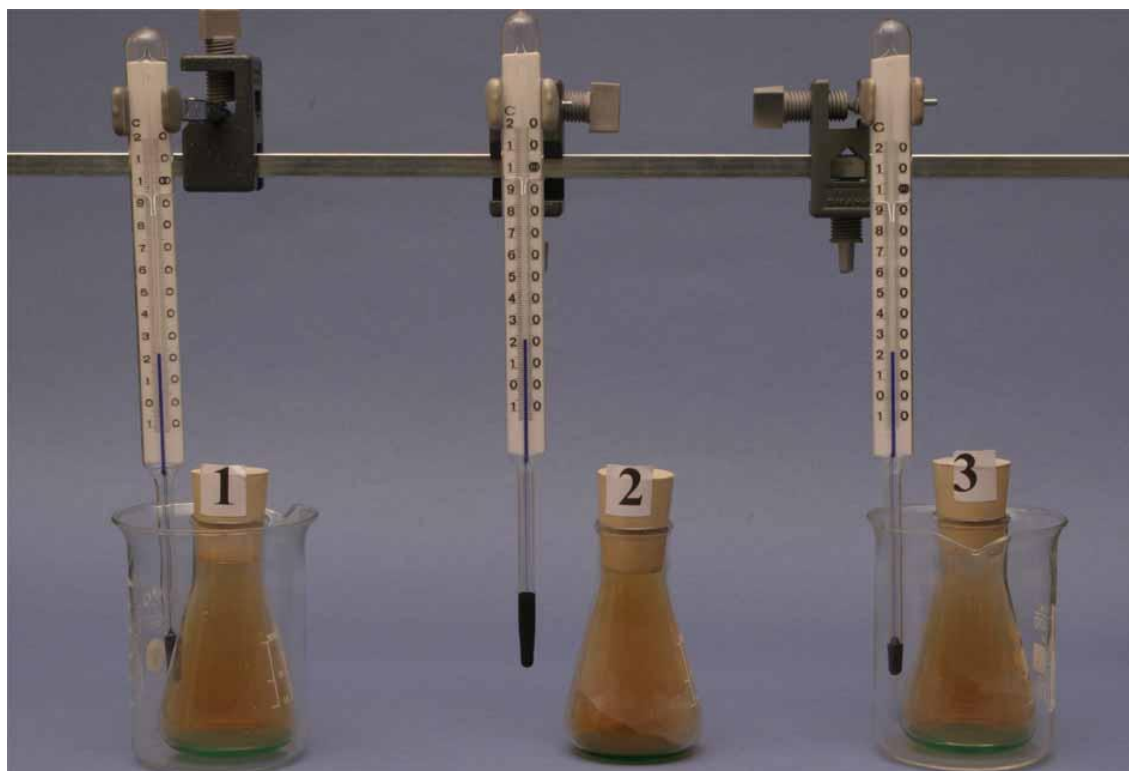
La temperatura inicial del agua es  $t = 19,5^\circ\text{C}$ , luego el termómetro marcará

$$t_{\text{final}} = 19,5^\circ\text{C} - 6,7^\circ\text{C} = 12,8^\circ\text{C}$$

Si se hace el experimento la temperatura obtenida es siempre mayor que  $12,8^\circ\text{C}$  ya que parte de la energía es sacada de los accesorios de la práctica, vasos y termómetro, además el calor específico dado es el del agua que diferirá algo del de la disolución.

PVQ9-3

*Equilibrio químico\*\*\**



Fotografía 1



Fotografía 2

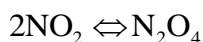
En la fotografía 1 se observan tres erlenmeyer en donde se ha verificado la misma reacción entre el cobre y el ácido nítrico concentrado. En esa reacción se produce el gas dióxido de nitrógeno (color marrón). Al cabo de un cierto tiempo el gas dióxido de nitrógeno forma un equilibrio químico con el gas tetraóxido de dinitrógeno (incolores). La presión se mantiene a 1 atmósfera.

Para comprobar que existe ese equilibrio, el gas del erlenmeyer 1 se enfría mediante una mezcla frigorífica de hielo y sal, y el del erlenmeyer 3 se calienta, dejando a la temperatura ambiente el gas del erlenmeyer 2. Estos hechos quedan recogidos en la fotografía 2.

Dato. Energías libres de formación estándar a 25°C:

$$G^{\circ}(\text{NO}_2) = 51,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; G^{\circ}(\text{N}_2\text{O}_4) = 98,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- 1) Indica hacia que compuesto se desplaza el equilibrio en el erlenmeyer 1 y en el erlenmeyer 2 entre las fotografías 1 y 2.
- 2) Razone a partir del principio de Le Chatelier si la formación de más cantidad de dióxido de nitrógeno a partir del tetraóxido de dinitrógeno es un proceso endotérmico o exotérmico.
- 3) Calcule la constante de equilibrio  $K_p$  del sistema



para las temperaturas que aparecen en la fotografía 2. Se admite que las energías libres de formación estándar dadas en el dato del problema no varían con la temperatura.

- 4) Si en cada uno de los tres erlenmeyer de la fotografía 1 inicialmente se hubiese formado 1 mol de  $\text{NO}_2$ , establezca los moles que existen de ambos gases en los tres erlenmeyer de la fotografía 2.

## SOLUCIÓN

- 1) El erlenmeyer 1 pierde intensidad de color al pasar de la temperatura de 22°C a -8°C, lo que supone que el equilibrio se ha desplazado hacia la formación de mayor cantidad de tetraóxido de dinitrógeno. El erlenmeyer 3 gana intensidad de color respecto a la temperatura de 22°C al pasar a 80°C lo que indica que parte del tetraóxido de dinitrógeno se ha convertido en óxido de dinitrógeno.
- 2) El principio de Le Chatelier establece que si se actúa desde el exterior sobre un equilibrio químico cambiando alguna variable del sistema, en nuestro caso la temperatura, el equilibrio evoluciona en el sentido de tratar de disminuir la causa externa.

Escribimos el equilibrio en la forma  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  y partimos de la hipótesis de que la reacción tal como está escrita es exotérmica. Vamos si esta hipótesis es consistente con el principio de Le Chatelier. Causa externa *aumentar la temperatura* en el erlenmeyer 3, resultado *aumenta* la cantidad de  $\text{NO}_2$ . Si admitimos como hipótesis que es exotérmica la reacción, el equilibrio está a favor de la causa externa ya que aumentaría la temperatura, en consecuencia la reacción de equilibrio tal como está escrita es endotérmica.

- 3) Calculamos la variación de energía libre del equilibrio:  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$

$$\Delta G^{\circ} = 1 \cdot G^{\circ}(\text{N}_2\text{O}_4) - 2 \cdot G^{\circ}(\text{NO}_2) = 98,3 - 2 \cdot 51,8 = -5,3 \text{ kJ}$$

Aplicamos la relación termodinámica  $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p \Rightarrow \ln K_p = -\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}$

Erlenmeyer 1.  $\ln K_p = -\frac{-5,3 \cdot 10^3}{8,31 \cdot (273 - 8)} = 2,41 \Rightarrow K_p = 11,1$

Erlenmeyer 2.  $\ln K_p = -\frac{-5,3 \cdot 10^3}{8,31 \cdot (273 + 22)} = 2,16 \Rightarrow K_p = 8,69$

Erlenmeyer 3.  $\ln K_p = -\frac{-5,3 \cdot 10^3}{8,31 \cdot (273 + 80)} = 1,81 \Rightarrow K_p = 6,09$



Designamos con x a los moles de  $\text{N}_2\text{O}_4$  que se forman en el equilibrio, como consecuencia de ello de  $\text{NO}_2$  quedan en el equilibrio  $1-2x$ . El número total de moles en el equilibrio es:

$$x+1-2x=1-x$$

Fracción molar del  $\text{N}_2\text{O}_4$  en el equilibrio:  $\frac{x}{1-x}$

Presión parcial del  $\text{N}_2\text{O}_4$  en el equilibrio:  $p = \frac{x}{1-x} P = \frac{x}{1-x} \cdot 1$

Fracción molar del  $\text{NO}_2$  en el equilibrio:  $\frac{1-2x}{1-x}$

Presión parcial del  $\text{NO}_2$  en el equilibrio:  $p = \frac{1-2x}{1-x} P = \frac{1-2x}{1-x} \cdot 1$

$$K_p = \frac{p(\text{N}_2\text{O}_4)}{[p(\text{NO}_2)]^2} = \frac{\frac{x}{1-x} P}{\left(\frac{1-2x}{1-x}\right)^2 P^2} = \frac{x(1-x)}{(1-2x)^2}$$

Erlenmeyer 1.

$$11,1 = \frac{x(1-x)}{(1-2x)^2} = \frac{x-x^2}{1+4x^2-4x} \Rightarrow 11,1 + 44,4x^2 - 44,4x = x - x^2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 45,4x^2 - 45,4x + 11,1 = 0 \Rightarrow x = \frac{45,4 \pm \sqrt{45,4^2 - 4 \cdot 45,4 \cdot 11,1}}{2 \cdot 45,4} = \frac{45,4 \pm 6,74}{90,8} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \text{Soluciones : } x_1 = 0,57 \quad ; \quad x_2 = 0,43$$

La solución  $x_1$  no es válida porque  $1-2 \cdot 0,57 = -0,14$

Moles en el equilibrio: de  $\text{N}_2\text{O}_4$ , 0,43 mol, de  $\text{NO}_2$ ,  $1-2 \cdot 0,43 = 0,14$  mol

Erlenmeyer 2.

$$8,69 = \frac{x(1-x)}{(1-2x)^2} = \frac{x-x^2}{1+4x^2-4x} \Rightarrow 8,69 + 34,76x^2 - 34,76x = x - x^2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 35,76x^2 - 35,76x + 8,69 = 0 \Rightarrow x = \frac{35,76 \pm \sqrt{35,76^2 - 4 \cdot 35,76 \cdot 8,69}}{2 \cdot 35,76} = \frac{35,76 \pm 5,98}{71,52} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \text{Soluciones : } x_1 = 0,58 \quad ; \quad x_2 = 0,42$$

La solución  $x_1$  no es válida porque  $1-2 \cdot 0,58 = -0,16$

Moles en el equilibrio: de  $\text{N}_2\text{O}_4$ , 0,42 mol, de  $\text{NO}_2$ ,  $1-2 \cdot 0,42 = 0,16$  mol



Erlenmeyer 3.

$$6,09 = \frac{x(1-x)}{(1-2x)^2} = \frac{x-x^2}{1+4x^2-4x} \Rightarrow 6,09 + 24,36x^2 - 24,36x = x - x^2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 25,36x^2 - 25,36x + 6,09 = 0 \Rightarrow x = \frac{25,36 \pm \sqrt{25,36^2 - 4 \cdot 25,36 \cdot 6,09}}{2 \cdot 25,36} = \frac{25,36 \pm 5,04}{50,72} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \text{Soluciones : } x_1 = 0,60 \quad ; \quad x_2 = 0,40$$

La solución  $x_1$  no es válida porque  $1-2 \cdot 0,60 = -0,20$

Moles en el equilibrio: de  $\text{N}_2\text{O}_4$ , 0,40 mol, de  $\text{NO}_2$ ,  $1-2 \cdot 0,40 = 0,20$  mol

*Nota. Los resultados anteriores solamente son aproximados y pueden desviarse fuertemente de los valores reales y deben interpretarse como el método de cálculo adecuado (método que será tanto más exacto cuanto mejor se conozcan los valores de las energías libres), ya que las energías de formación estándar dependen de la temperatura. Por ejemplo para la temperatura de  $273+80=353$  K las energías libres estándar son:*

$$G^\circ(\text{NO}_2) = 54,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad ; \quad G^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) = 113 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = 1 \cdot G^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) - 2 \cdot G^\circ(\text{NO}_2) = 113 - 2 \cdot 54,5 = +4,0 \text{ kJ}$$

$$\ln K_p = -\frac{+4,0 \cdot 10^3}{8,31 \cdot (273+80)} = -1,364 \Rightarrow K_p = 0,256$$

$$0,256 = \frac{x(1-x)}{(1-2x)^2} = \frac{x-x^2}{1+4x^2-4x} \Rightarrow 0,256 + 1,024x^2 - 1,024x = x - x^2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 2,024x^2 - 2,024x + 0,256 = 0 \Rightarrow x = \frac{2,024 \pm \sqrt{2,024^2 - 4 \cdot 2,024 \cdot 0,256}}{2 \cdot 2,024} = \frac{2,024 \pm 1,423}{4,048} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \text{Soluciones : } x_1 = 0,85 \quad ; \quad x_2 = 0,148$$

La solución  $x_1$  no es válida porque  $1-2 \cdot 0,85 = -0,70$

Moles en el equilibrio: de  $\text{N}_2\text{O}_4$ , 0,148 mol, de  $\text{NO}_2$ ,  $1-2 \cdot 0,148 = 0,704$  mol

*Una variación en las energías libres da lugar a un cambio profundo en los moles en el equilibrio. Cálculos exactos requieren medidas exactas de las energías libres.*