

**UNED – QUÍMICA GENERAL CIENCIAS QUÍMICAS**  
**Febrero 2009 – 2ª prueba**

Los enunciados en PDF pueden verse en [www.calatayud.unedragon.org](http://www.calatayud.unedragon.org) o [www.barbastro.unedragon.org](http://www.barbastro.unedragon.org) –

**SOLUCIONES:**

**PRUEBA OBJETIVA**

1- B	4- D	7- B	10- B	13- C
2- B	5- C	8- C	11- D	14- C
3- B	6- B	9- A(*)	12- B	15- A

(\*) En el enunciado de la pregunta 9 debe decir "Señale la proposición falsa"

---

**PRUEBA DE ENSAYO**

**1. (Vale 3,0 puntos)**

Dada la pila  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} // \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$

- Escribir las reacciones correspondientes a cada electrodo y la reacción total.
- Calcular el potencial normal de la pila si la concentración de protones fuera 0,1 M y la de los restantes iones fuera 0,01 M.
- ¿Será espontánea la reacción?

Datos:  $E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,510 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V}$

**RESOLUCIÓN**

La notación de la pila debe ser:  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} // \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$

Las semirreacciones que tienen lugar en cada electrodo son:

CÁTODO:  $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$  (Polo +)

ÁNODO:  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1 \text{e}^-$  (Polo -)

REACCIÓN TOTAL:  $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{Fe}^{2+} \rightarrow 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Los electrones en el circuito exterior van siempre del ánodo al cátodo, aunque el sentido de la corriente eléctrica se toma, por convenio, siempre del polo + (cátodo) al polo - (Ánodo)

El potencial de la pila viene dado por la ecuación de Nernst:  $E^\circ = \sum E^\circ - \frac{R.T}{n.F} \ln Kc$ , que para

este caso será:  $E^\circ = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} + E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - \frac{8,31298}{5.96496} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 \cdot [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8 \cdot [\text{Fe}^{2+}]^5}$  para

las concentraciones dadas es M sería:

$$E^\circ = -0,771 + 1,510 - \frac{0,0257}{5} \ln \frac{[0,01]^5 \cdot [0,01]}{[0,01] \cdot [0,1]^8 \cdot [0,01]^5}; \quad \mathbf{E^\circ = 0,644 \text{ v}}$$

La espontaneidad de un proceso se produce cuando la energía libre toma valores negativos:  $\Delta G < 0$ , y su valor viene dado por la expresión:  $\Delta G = -n.F.E_{\text{PILA}}$ , por lo que para este proceso será:

$$\Delta G = -5.96496.0,833 = -401905 \text{ J/mol, de manera que sí será espontánea}$$

---

b) Rellenar los huecos del siguiente cuadro:

Sustancia	Partículas del retículo cristalino	(*)Punto de fusión	Conductividad eléctrica	Tipo de enlace entre las partículas del retículo
CaCl <sub>2</sub>	iones Ca <sup>2+</sup> y Cl <sup>-</sup>	Elevado	Solo disuelto o fundido	iónico
SiC	átomos de Si y C	Muy elevado	Nunca	covalente
Ca	cationes Ca <sup>2+</sup>	variable	Siempre	metálico
Cl <sub>2</sub>	Moléculas de Cl <sub>2</sub>	muy bajo	Nunca	Intermolecular por Fuerzas de Van der Waals

(\*) En el apartado del punto de fusión utilizar la nomenclatura : Muy bajo, Bajo, Elevado, Muy elevado o variable

c) Si la temperatura de un gas se hace doble, ¿Cuanto incrementa la velocidad media de las moléculas de dicho gas? Razone la respuesta

La expresión que nos da el valor de la velocidad lineal media o velocidad media de las moléculas de un gas, de acuerdo con la teoría cinética de los gases es:  $u_{LM} = \sqrt{\frac{8.R.T}{\pi.Pm}}$ , por lo que si se

duplica la temperatura, la nueva velocidad será:  $u'_{LM} = \sqrt{\frac{8.R.2T}{\pi.Pm}} = \sqrt{2} \cdot \sqrt{\frac{8.R.T}{\pi.Pm}} = \sqrt{2} \cdot u_{LM}$  o

sea la nueva velocidad **se hace  $\sqrt{2}$  veces mayor**

- Indique si es cierta o falsa la siguiente afirmación, *razonando la respuesta*. Si a un matraz que contenía inicialmente un mol de H<sub>2(g)</sub> a 25°C se le añaden 2 moles de N<sub>2(g)</sub> a la misma temperatura, la energía cinética media por mol de H<sub>2</sub> se duplica

La expresión que nos da la energía cinética media de las moléculas de un gas es:  $E_c = \frac{3}{2}.R.T$ ,

por lo que, como vemos, solamente depende de la temperatura, y así, la energía cinética media de las moléculas de H<sub>2</sub> será la misma antes que después de introducir N<sub>2</sub> en el recipiente.

Por consiguiente esa afirmación **ES FALSA**

2. En un recipiente cerrado a una temperatura de 250°C el pentacloruro de fósforo (g) se disocia en tricloruro de fósforo (g) y cloro (g). Si a la presión de 1 atm se ha disociado el 70% del pentacloruro de fósforo, calcular:

a) El valor de Kc y de Kp

b) El tanto por ciento disociado se la presión es de 3 atm

c) Si una vez alcanzado el equilibrio a la presión de 3 atm se introduce 1 mol adicional de cloro, la cantidad de pentacloruro sin reaccionar ¿será mayor o menor?. ¿Necesitaría algún dato adicional para calcular dicha cantidad? Razone sus respuestas

### RESOLUCIÓN

En este caso, al no ofrecernos dato alguno sobre el volumen del recipiente y teniendo en cuenta que al modificarse la presión total también lo hará el volumen, vamos a utilizar la expresión de la constante de equilibrio Kx, teniendo en cuenta que el valor de esta constante depende, además de la temperatura, de la composición de la mezcla en equilibrio, por lo que su valor no será el mismo cuando se modifique el número de moles de las especies presentes, mientras que los valores de las otras dos constantes: Kc y Kp dependen exclusivamente de la temperatura, por lo que no sufrirán modificación alguna aunque cambie la composición en equilibrio.

Si partimos de un mol inicial de PCl<sub>5</sub> y está disociado en un 70%, cuando se alcance el equilibrio quedará (1 - 0,7) = 0,3 moles de PCl<sub>5</sub>, habiéndose formado 0,7 moles de PCl<sub>3</sub> y 0,7 moles de Cl<sub>2</sub>

	$P Cl_5$	$\rightleftharpoons$	$P Cl_3 +$	$Cl_2$	Nº total de moles:
Inicial	1		---	---	$n = 0,3 + 0,7 + 0,7 = 1,7$ moles
En equilibrio	$1 - 0,7 = 0,3$ mol		0,7 mol	0,7 mol	

Vamos a determinar el valor de  $K_x$ , y, a partir de él, sacaremos después  $K_c$  y  $K_p$ :

$$K_x = \frac{X_{PCl_3} \cdot X_{Cl_2}}{X_{PCl_5}}; K_x = \frac{0,7 \cdot 0,7}{1,7 \cdot 0,3}; \mathbf{K_x = 0,96.}$$

(Para estas condiciones de equilibrio a 1 atm) Los

valores de las otras dos constantes de equilibrio se determinan partiendo de las expresiones que nos relacionan estas constantes, teniendo en cuenta que para este equilibrio, la variación del número de moles según la estequiometría de la reacción, es:  $\Delta n = 1 + 1 - 1 = 1$  y así:

$$K_p = K_x \cdot (P)^{\Delta n} \implies K_p = 0,96 \cdot 1^1; \mathbf{K_p = 0,96 \text{ atm}}$$

$$K_c = K_x \left( \frac{P}{R \cdot T} \right)^{\Delta n} \implies K_c = 0,96 \cdot \left( \frac{1}{0,082 \cdot 523} \right)^1; \mathbf{K_c = 0,022 \text{ mol/L}}$$

- b) Si ahora se modifica la presión total, el equilibrio se desplazará hacia aquel miembro en el cual existan menos número de moles de gas, es decir, hacia la izquierda, por lo que el valor de la constante  $K_x$  también se modificará, no así los valores de  $K_p$  y de  $K_c$ , por lo que partiendo de estos, volveremos a calcular el valor de  $K_x$  para las nuevas condiciones ( $P = 3$  atm):

$$K_p = K_x \cdot (P)^{\Delta n} \implies 0,96 = K_x \cdot 3; K_x = \frac{0,96}{3}; \mathbf{K_x = 0,32}$$

(Para estas condiciones de equilibrio a 3 atm)

Y volvemos a suponer que partimos de 1 mol inicial de  $P Cl_5$ , del cual se disociarán  $x$  moles, por lo que cuando se vuelva a alcanzar el equilibrio quedará  $(1 - x)$  moles de  $P Cl_5$ , formándose  $x$  moles de  $P Cl_3$  y  $x$  moles de  $Cl_2$

	$P Cl_5$	$\rightleftharpoons$	$P Cl_3 +$	$Cl_2$	Nº total de moles:
Inicial	1		---	---	$n = 1 - x + x + x = (1 + x)$ moles
En equilibrio	$(1 - x)$ mol		$x$ mol	$x$ mol	

Vamos a partir de la expresión de la constante  $K_x$ , cuyo nuevo valor ya conocemos, para calcular el

$$\text{valor de } x: K_x = \frac{X_{PCl_3} \cdot X_{Cl_2}}{X_{PCl_5}}; 0,32 = \frac{\frac{x}{1+x} \cdot \frac{x}{1+x}}{\frac{1-x}{1+x}}; 0,32 = \frac{x^2}{(1+x) \cdot (1-x)}$$

$$\mathbf{x = 0,492 \implies 49,2\%}, \text{ que es el grado de disociación a esta nueva presión.}$$

- c) Si ahora introducimos 1 mol adicional de  $Cl_2$ , el equilibrio se desplazará hacia la izquierda de acuerdo con el principio de Le Chatelier, modificándose tanto la presión total como la composición en el equilibrio, por lo que aumentará la cantidad de  $P Cl_5$  presente (es decir estará menos disociado), pero no podremos determinar cuanto ya que desconocemos tanto el volumen del recipiente como la presión total final. En caso que el recipiente no hubiera modificado su volumen al introducir el cloro, éste se podría determinar teniendo en cuenta que en el caso anterior se conoce tanto la presión total final (3 atm) como el número de moles totales al final del proceso de disociación (1,492 moles), aplicando la ecuación general de los gases