

OPCIÓN A

CUESTIÓN 3.- Justifica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones referidas a la reacción: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$ donde $\Delta H^\circ = + 25,9 \text{ kJ}$.

- La reacción será espontánea a cualquier temperatura.**
- La adición de un catalizador aumenta el rendimiento en HI.**
- El valor de K_p de la reacción es mayor que el valor de K_c .**

Solución:

a) Falsa. La espontaneidad de una reacción se produce cuando su variación de energía libre, ΔG , es negativa, es decir, cuando $\Delta G < 0$. En la reacción hay un mayor número de moles gaseosos en los productos que en los reactivos, lo que pone de manifiesto que aumenta el desorden molecular, por lo que $\Delta S > 0$, y al ser la reacción endotérmica, $\Delta H > 0$, de la expresión $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, se deduce que si el valor absoluto de la variación de entalpía es mayor que el valor absoluto del producto de la temperatura por la variación de entropía, es decir, si $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$, la variación de energía libre es mayor que cero, $\Delta G > 0$, y la reacción no es espontánea a bajas temperaturas, mientras que si $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$, la variación de energía libre es menor que cero, $\Delta G < 0$ y la reacción es espontánea solo a altas temperaturas.

b) Falsa. Un catalizador positivo, al disminuir la energía de activación de una reacción, hace que los choques entre moléculas sean más efectivos, aumentando la velocidad de la reacción, pero no afecta al equilibrio y, por ello, no incrementa el rendimiento en la producción de HI.

c) Verdadera. De la relación entre las constantes de equilibrio se deduce cuál de ellas es la de mayor valor: $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$, siendo Δn la diferencia entre los moles gaseosos de los productos de reacción y los de reactivos, $\Delta n = 2 - 1 = 1$. Se observa que al sustituir valores y operar, el valor de K_p es mayor que el de K_c .

PROBLEMA 1.- La reacción entre KMnO_4 y HCl en disolución permite obtener una corriente de Cl_2 gaseoso, además de MnCl_2 , KCl y agua.

a) Ajusta la ecuación iónica por el método ión-electrón. Escribe la ecuación molecular completa.

b) Para la reacción se dispone de 4 g de KMnO_4 y de 25 mL de una disolución de HCl del 30 % de riqueza en masa cuya densidad es $1,15 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. ¿Cuál es el reactivo limitante?

c) Calcula el volumen de Cl_2 , medido a 1 atm y 273 K, que se obtendrá en esa reacción.

DATOS: Ar (Mn) = 55 u; Ar (K) = 39 u; Ar (Cl) = 35,5 u; Ar(O) = 16 u; Ar(H) = 1 u. $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) Las semirreacciones iónicas de oxido-reducción son:

Semirreacción de oxidación: $2 \text{Cl}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$;

Semirreacción de reducción: $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Multiplicando la primera semirreacción por 5 y la segunda por 2, para igualar los electrones que se transfieren, y sumándolas se obtiene la reacción iónica global ajustada:

$$10 \text{Cl}^- - 10 \text{e}^- \rightarrow 5 \text{Cl}_2;$$
$$2 \text{MnO}_4^- + 16 \text{H}^+ + 10 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O}.$$

$2 \text{MnO}_4^- + 10 \text{Cl}^- + 16 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Cl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$. Llevando los coeficientes de la ecuación iónica a la molecular, teniendo presente que los protones corresponden al HCl , queda esta ajustada: $2 \text{KMnO}_4 + 16 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{MnCl}_2 + 5 \text{Cl}_2 + 2 \text{KCl} + 8 \text{H}_2\text{O}$.

b) Reactivo limitante es el que se encuentra en menor cantidad en una reacción química, consumiéndose todo y quedando un exceso sin reaccionar del otro reactivo. Para conocerlo se determinan los moles que se utilizan de cada reactivo, y la estequiometría de la reacción permite determinar el reactivo limitante.

La concentración molar de un litro de disolución de HCl es:

$$1,15 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{30 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 9,45 \text{ M}.$$

Los moles de permanganato de potasio y de cloruro de hidrógeno utilizados son.

$$n(\text{KMnO}_4) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{4 \text{ g}}{158 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,025 \text{ moles};$$

$$n(\text{HCl}) = M \cdot V = 9,45 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,025 \text{ L} = 0,236 \text{ moles.}$$

La estequiometría de la reacción indica que 2 moles de permanganato reaccionan con 10 moles de cloruro de hidrógeno, luego, los 0,025 moles de KMnO_4 reaccionarán con $0,025 \text{ moles} \cdot \frac{16}{2} = 0,2$ moles de HCl, y al haber de esta sustancia 0,236 moles, ello indica que sobran moles de este reactivo y se han consumido todos los moles de permanganato, que es el reactivo limitante.

c) La estequiometría de la reacción pone de manifiesto que 2 moles de KMnO_4 producen 5 moles de Cl_2 , luego, los 0,025 moles producirán $0,025 \text{ moles} \cdot \frac{5 \text{ moles HCl}}{2 \text{ moles KMnO}_4} = 0,0625 \text{ moles Cl}_2$.

Resultado: b) El KMnO_4 ; c) 0,0625 moles Cl_2 .

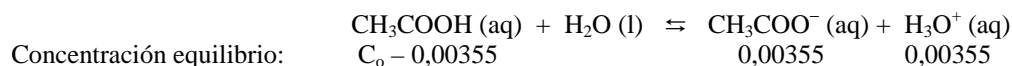
PROBLEMA 2.- Una disolución de ácido acético en agua tiene un pH de 2,45.

a) Calcula la concentración molar inicial de ácido acético.

b) Calcula la masa de hidróxido de sodio que se necesita para neutralizar 100 mL de esa disolución de ácido acético. Indica cualitativamente el pH de la disolución resultante de la neutralización. DATOS: $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$. $A_r(\text{Na}) = 23 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$.

Solución:

a) La concentración de iones oxonios es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,45} = 10^{0,55} \cdot 10^{-3} = 3,55 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Llamando C_o a la concentración inicial de ácido, la concentración de las distintas especies en el equilibrio es:



Concentración equilibrio: $C_o - 0,00355$ $0,00355$ $0,00355$

Llevando estos valores de concentración a la constante ácida, despejando C_o y operando se tiene su valor:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,00355^2}{C_o - 0,00355} \Rightarrow C_o = \frac{0,00355^2 + 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,00355}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,7 \text{ M.}$$

b) La reacción de neutralización es: $\text{NaOH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$, en la que un mol de ácido reacciona con un mol de base. Determinando los moles de ácido se conocen los de base, y de estos la masa de base que se necesita.

Moles de ácido, $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = M \cdot V = 0,7 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,07 \text{ moles}$, que son los de base a utilizar, y a ellos corresponden la masa: $0,07 \text{ moles} \cdot \frac{40 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 2,8 \text{ g}$ de NaOH.

El acetato sódico formado es una sal de ácido débil y base fuerte, por lo que el anión acetato, base conjugada relativamente fuerte del ácido, sufre hidrólisis, $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$, y la formación de iones hidróxidos es la responsable del carácter básico de la disolución, es decir, $\text{pH} > 7$.

Resultado: a) $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,7 \text{ M}$; b) 2,8 g de NaOH; $\text{pH} > 7$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 2.- De entre las siguientes moléculas o iones: HCl, Cl^- , NH_3 , HCO_3^- , NH_4^+ .

a) Selecciona una especie que sea anfótera y escribe las reacciones que lo justifiquen.

b) Selecciona una pareja de especies que puedan formar una disolución reguladora. Describe como actúa esa disolución reguladora al añadir una pequeña cantidad de ácido (HCl) o de base (NaOH).

c) Selecciona la especie cuyas disoluciones tengan el valor de pH más bajo.

DATOS: $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,4 \cdot 10^{-7}$; $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,6 \cdot 10^{-11}$.

Solución:

a) Una especie química es anfótera cuando puede actuar como ácido y como base. De las que se proponen, sólo el anión HCO_3^- es anfótero. Si cede el protón actúa como ácido produciendo iones H_3O^+ , $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$, y si acepta un protón actúa como base produciendo iones hidróxidos, $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$.

b) Una disolución reguladora es la formada por un ácido débil y una sal que produce su base conjugada, o una base y una sal que produce por disociación el ácido conjugado. De las especies que se proponen, solo el NH_3 y el NH_4^+ pueden formar una disolución reguladora, pues son una base débil y su ácido conjugado. Actúa manteniendo el pH de la disolución casi constante al añadir pequeñas cantidades de ácido o base.

La sal, NH_4Cl , se encuentra totalmente ionizada, y el catión amonio, NH_4^+ que proporciona la sal, hace que el equilibrio $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, se encuentre muy desplazado hacia la izquierda, por lo que la base se encuentra muy poco disociada y la concentración de iones OH^- es muy baja. Si se añade una pequeña cantidad de base, crece la concentración de OH^- y el equilibrio se desplaza hacia la izquierda para disminuirla; la concentración de OH^- apenas varía y tampoco el pH.

Si lo que se añade es una pequeña cantidad de ácido, disminuye la concentración de OH^- y el equilibrio se desplaza hacia la derecha para producir iones OH^- , que neutralizan los iones H^+ , permaneciendo casi constante el pH.

c) El valor de pH más bajo corresponde a la especie más ácida, y ello corresponde a la disolución de HCl que es un ácido fuerte.

PROBLEMA 1.- Para obtener amoníaco, según la reacción $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, se introducen 15 moles de nitrógeno y 15 moles de hidrógeno en un reactor de 10 L y la mezcla se calienta hasta 450 °C. Al alcanzar el equilibrio, el 20 % de los moles iniciales de nitrógeno se ha transformado en amoníaco.

a) Calcula los moles de cada especie en el equilibrio y el valor de K_c de la reacción a 450 °C.

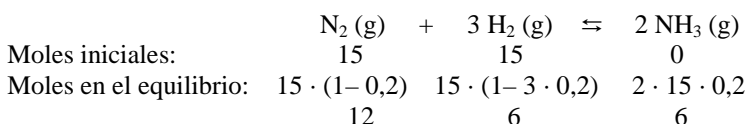
b) Calcula la presión total en el equilibrio.

c) Si aumenta la presión en el interior del reactor ¿aumentará el rendimiento de la reacción?

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

Solución:

a) Si el 20% de los moles de N_2 se transforman en NH_3 , al haber en la ecuación doble número de moles de NH_3 que de N_2 , ello pone de manifiesto que de NH_3 se forman el doble de moles que los que se transforman de N_2 . Luego, los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:



Al ser el volumen del reactor 10 L, la concentración de cada especie en el equilibrio es:

$$[\text{N}_2] = \frac{12 \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 1,2 \text{ M}; \quad [\text{H}_2] = [\text{NH}_3] = \frac{6 \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 0,6 \text{ M}, \text{ y llevando estos valores a la}$$

$$\text{constante de equilibrio } K_c \text{ y operando, se obtiene su valor: } K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{0,6^2}{1,2 \cdot 0,6^3} = 1,39.$$

b) Los moles totales de gases en el equilibrio son: $12 + 6 + 6 = 24$ moles, 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 para la presión total el valor:

$$P_t \cdot V = n \cdot R \cdot T \text{ de donde } P_t = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{24 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 723 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 142,3 \text{ atm}.$$

c) Un aumento de la presión provoca una disminución del volumen del reactor, principio de Boyle Mariotte, por lo que, debido a la disminución de capacidad producido, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que aparece un menor número de moles, hacia la derecha (cuatro moles en los reactivos y

2 moles en los productos de reacción), aumentando la producción de NH_3 , lo que significa que crece el rendimiento de la reacción.

Resultado: a) $\text{N}_2 = 12$ moles; $\text{H}_2 = \text{NH}_3 = 6$ moles; $K_c = 1,39$; b) $P_t = 142,3$ atm; c) Crece.

PROBLEMA 2.- El acetileno (etino) se quema con oxígeno produciendo dióxido de carbono y agua (todos los reactivos y productos están en fase gaseosa).

a) Escribe y ajusta la ecuación química correspondiente.

b) Calcula el valor de la entalpía molar estándar de combustión del acetileno y el calor que se desprende al quemar 10 g de acetileno.

c) Explica qué signo (positivo o negativo) esperarías para la variación de entropía de ese proceso y si la espontaneidad de la reacción depende de la temperatura.

DATOS: ΔH_f° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$): C_2H_2 (g) = + 223,8; CO_2 (g) = - 393,5; H_2O (g) = - 241,8; Ar(C) = 12 u; Ar(H) = 1 u.

Solución:

a) La reacción de combustión es: C_2H_2 (g) + $\frac{5}{2}$ O_2 (g) \rightarrow 2 CO_2 (g) + H_2O (g)

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

$$\Delta H_c^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{prod}) - \Delta H_f^\circ(\text{reac}) = 2 \Delta H_f^\circ \text{CO}_2(\text{g}) + \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{g}) - \Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_2 - \Delta H_f^\circ \text{O}_2$$

$$\Delta H_c^\circ = 2 \cdot (-393,5) + (-241,8) - (+223,8) - 0 = -1252,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Los moles correspondientes a los 10 g de etino son: $10 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{26 \text{ g}} = 0,38$ moles, que al quemarse

desprenden el calor: $0,38 \text{ moles} \cdot (-1.252,6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -476 \text{ kJ}$.

c) La entropía mide el grado de desorden molecular de un sistema. Si aumenta el orden molecular la entropía del sistema disminuye, mientras que si disminuye el orden molecular (aumenta el desorden molecular) la entropía del sistema aumenta. Como en la reacción de combustión se pasa de 3,5 moles gaseosos de reactivos a 3 moles de productos gaseosos, hay un aumento del orden molecular y la entropía disminuye, $\Delta S < 0$.

La espontaneidad de una reacción viene dada por el valor negativo de la variación de su energía libre, es decir, $\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$. Como $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, si se cumple que el valor absoluto de la variación de entalpía es mayor que el valor absoluto del producto de la temperatura por la variación de entropía, es decir, si $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$, la variación de energía libre es menor que cero, $\Delta G < 0$, y la reacción es espontánea a bajas temperaturas, mientras que si $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$, la variación de energía libre es mayor que cero, $\Delta G > 0$ y la reacción no es espontánea, depende de la temperatura..

Resultado: b) $\Delta H_c^\circ = -1252,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; c) $\Delta S < 0$; depende de T.