

OPCIÓN A

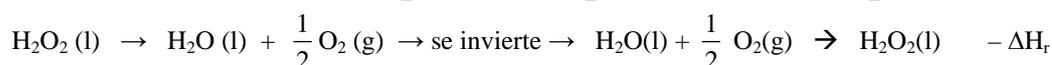
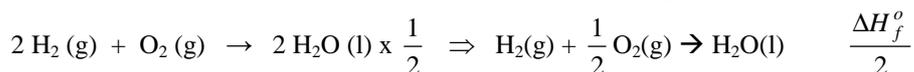
CUESTIÓN 2.- Indica cómo calcularías la entalpía de formación del peróxido de hidrógeno a partir de las entalpías de las siguientes reacciones:



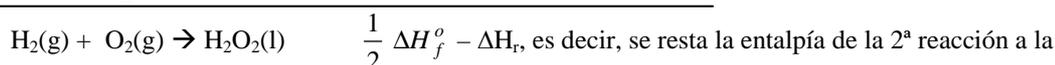
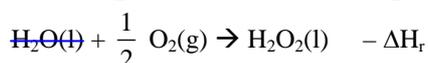
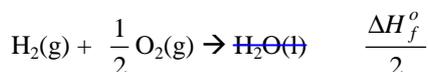
Solución:

Aplicando a las reacciones propuestas la ley de Hess se obtiene la entalpía estándar de formación del peróxido de hidrógeno.

Para ello, se multiplica por $\frac{1}{2}$, incluida su entalpía estándar de formación, la primera reacción, se invierte la segunda cambiando el signo a la entalpía, y luego se suman, es decir:



y sumando ambas ecuaciones resultantes con sus entalpías queda:



mitad de la entalpía de la 1ª.

CUESTIÓN 3.- Indica, justificando brevemente la respuesta, si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones:

- El equilibrio de todas las reacciones químicas en las que intervienen gases es sensible a los cambios de presión originados por la modificación del volumen del sistema.**
- En reacciones con presencia de gases, el valor de K_c siempre es menor que el de K_p .**

Solución:

a) FALSA. El equilibrio entre gases puede producirse de dos formas distintas: Una primera en la que el número de moles y, en consecuencia, el número de moléculas es el mismo en ambos miembros de la ecuación; y otra segunda en la que ocurre lo contrario, es decir, que el número de moles y, por tanto, el número de moléculas es distinto en ambos miembros de la ecuación.

En el primer caso, la variación de la presión por un cambio en el volumen del sistema, al no haber variación en el número de moles, $\Delta n = 0$, y, por tanto, permanecer constante el número de moléculas en ambos miembros de la ecuación, no provoca modificación en el equilibrio. Un ejemplo lo constituye la reacción: $2 \text{NO} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$.

Por el contrario, en el segundo caso, la variación de la presión por un cambio en el volumen del sistema, siendo distinto de cero el número de moles, $\Delta n \neq 0$, y, por ello, la variación del número de moléculas en ambos miembros de la ecuación, hace que en el miembro en el que hay un mayor número de moléculas por unidad de volumen, reaccionen las sustancias para formar las del otro miembro, para así disminuir el número de moléculas por unidad de volumen y desplazar el equilibrio hacia donde hay un menor número de moles. A este caso corresponde el ejemplo: $2 \text{CO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2 (\text{g})$ en el que un aumento de presión debida a una disminución del volumen del reactor, desplaza el equilibrio hacia donde hay un menor número de moles, hacia la derecha; mientras que si se produce una disminución de la presión por un aumento del volumen, el equilibrio se desplaza hacia donde aparece un mayor número de moles, hacia la izquierda.

b) FALSA. La relación entre las constantes de equilibrio K_p y K_c viene dada por la expresión: $K_p = K_c \cdot (\text{R} \cdot \text{T})^{\Delta n}$, en donde Δn es la diferencia entre el número de moles de los productos de reacción y de los reactivos. Si $\Delta n = 0$, el número de moles de reactivos y productos de reacción es el mismo, el factor $(\text{R} \cdot \text{T})^{\Delta n}$ se transforma en $(\text{R} \cdot \text{T})^0$ cuyo valor es 1, siendo en este supuesto $K_p = K_c$.

Por el contrario, si $\Delta n \neq 0$ y $\Delta n \neq 1$, y el producto $(R \cdot T) \neq 1$, el factor $(R \cdot T)^{\Delta n} > 1$ y, por tanto, los valores de K_p y K_c son distintos.

PROBLEMA 1.- El ácido sulfúrico reacciona con cobre metálico para dar sulfato de cobre (II), dióxido de azufre y agua.

a) **Ajusta la reacción por el método del ión-electrón.**

b) **Determina la masa de sulfato de cobre (II) que se obtendrá si se hacen reaccionar 3 g de una disolución de ácido sulfúrico del 96 % de riqueza con 0,8 g de cobre.**

DATOS: $A_r(S) = 32 \text{ u}$; $A_r(O) = 16 \text{ u}$; $A_r(H) = 1 \text{ u}$; $A_r(Cu) = 63,5 \text{ u}$.

Solución:

$M(H_2SO_4) = 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(CuSO_4) = 143,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) La reacción sin ajustar: $H_2SO_4(ac) + Cu(s) \rightarrow CuSO_4(ac) + SO_2(g) + H_2O$.

La semirreacción de oxidación es: $Cu - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}$

La semirreacción de reducción es: $SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow SO_2 + 2H_2O$

Por coincidir el número de electrones en la semirreacciones, se suman para eliminarlos y queda la ecuación iónica ajustada:

$Cu - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}$

$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow SO_2 + 2H_2O$

$Cu + SO_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow Cu + SO_2 + 2H_2O$, y teniendo presente que los 4 H^+ implican que intervienen como reactivos 2 moles de ácido, llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, queda esta ajustada: $Cu(s) + 2H_2SO_4(ac) \rightarrow CuSO_4(ac) + SO_2(g) + 2H_2O$.

b) Al ser la disolución del ácido sulfúrico del 96 %, implica que la masa de ácido puro en la disolución es: $\text{masa}(H_2SO_4) = 3 \frac{\text{g disolución}}{\text{g disolución}} \cdot \frac{96 \text{ g } H_2SO_4}{100 \text{ g disolución}} = 2,88 \text{ gramos } H_2SO_4$, cuyos moles

son: $n = 2,88 \frac{\text{g } H_2SO_4}{\text{g } H_2SO_4} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{98 \text{ g } H_2SO_4} = 0,0294 \text{ moles } H_2SO_4$.

Los moles de Cu en la reacción son: $n(Cu) = 0,8 \frac{\text{g Cu}}{\text{g Cu}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} = 0,0126 \text{ moles}$

Como la estequiometría de la reacción indica que un mol de Cu reacciona con dos moles de H_2SO_4 , con los 0,0126 moles de Cu reaccionarán $0,0126 \cdot 2 = 0,0252$ moles de H_2SO_4 , y como del ácido hay 0,0294 moles, el Cu es el reactivo limitante. **También se puede determinar los moles de Cu que han de reaccionar con los 0,0294 moles de H_2SO_4 , que son la mitad. HAZLO.**

La estequiometría de la reacción indica también que un mol de cobre produce un mol de sulfato, por lo que la masa de este producto que se obtiene en la reacción es:

$0,0126 \text{ moles Cu} \cdot \frac{1 \text{ mol } CuSO_4}{1 \text{ mol Cu}} \cdot \frac{143,5 \text{ g } CuSO_4}{1 \text{ mol } CuSO_4} = 1,81 \text{ g } CuSO_4$.

Resultado: b) 1,81 g $CuSO_4$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Dados los elementos siguientes: A, de número atómico 17; B, de número atómico 11, y C, de número atómico 12, razona qué afirmaciones son correctas:

- A actuará en compuestos covalentes únicamente con valencia 1.**
- B formará compuestos iónicos.**
- C formará compuestos covalentes actuando con valencia 2.**

Solución:

a) Verdadera. La configuración electrónica de un átomo del elemento A es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Como se aprecia, le falta un electrón para adquirir la configuración electrónica del gas noble siguiente, por lo que debe compartir un electrón para alcanzarla. Luego, forma compuestos covalentes con valencia 1.

b) Verdadera. La configuración electrónica de un átomo del elemento B es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, en la que se aprecia que le sobra un electrón para poseer la configuración electrónica del gas noble anterior, y como

ese electrón puede cederlo con facilidad para formar el catión B^+ , se comprende que formará compuestos iónicos.

c) Falsa. La configuración electrónica de un átomo del elemento C es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, lo que indica que le sobran dos electrón para poseer la configuración electrónica del gas noble anterior, y por poder cederlos con facilidad para formar el catión C^{2+} , se deduce que forma compuestos iónicos actuando con valencia +2, pero jamás puede formar compuestos covalentes.

CUESTIÓN 3.- Indica, justificando brevemente la respuesta, si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones:

- a) **En cualquier reacción química, todas las concentraciones de los reactivos influyen por igual en la velocidad de reacción.**
- b) **Para reacciones diferentes, las unidades de la constante cinética pueden ser diferentes.**

Solución:

a) Falsa. Sea la reacción general $n N + m M \rightarrow p P + q Q$ cuya expresión de velocidad viene dada por la ecuación $v = k [N]^x [M]^y$. La ecuación indica que la velocidad depende de las concentraciones de los reactivos, pero sólo y únicamente en el supuesto en que x e y sean iguales, la concentración de los reactivos N y M influyen por igual en la velocidad de reacción; mientras que si x e y son distintos en valor, las concentraciones de los reactivos N y M influyen de forma diferente en la velocidad de reacción.

b) Verdadera. Si de la ecuación de velocidad del apartado anterior se despeja la constante cinética k, se sustituyen las variables por sus unidades y se opera, se obtienen las unidades de dicha constante.

$$k = \frac{v}{[N]^x \cdot [M]^y} = \frac{\text{moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(\text{moles} \cdot \text{L}^{-1})^x \cdot (\text{moles} \cdot \text{L}^{-1})^y}$$

Se deduce de la expresión, que si x e y son del mismo valor, las unidades de k son las mismas para toda reacción que cumpla esta condición; pero, si como es lo más normal, los valores de x e y son distintos, la unidades de k también son distintas para cada reacción.

PROBLEMA 2.- A determinada temperatura, en un recipiente de 1 L, se lleva a cabo la siguiente reacción: $H_2O(g) + CO(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$, de modo que, una vez alcanzado el equilibrio hay presentes: 0,40 moles de CO_2 , 0,40 moles de H_2 , 0,20 moles de H_2O y 0,20 moles de CO . Seguidamente se añaden a esta mezcla en equilibrio 0,40 moles de CO y 0,40 moles de CO_2 . Determina la concentración de CO una vez que se alcance el nuevo equilibrio.

Solución:

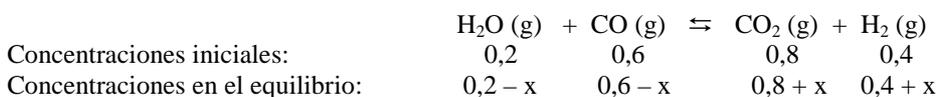
Las concentraciones de las distintas especies una vez alcanzado el equilibrio, y puesto que el volumen del reactor es 1 L, coincide con el número de moles en dicho estado, es decir, $[CO_2] = [H_2] = 0,4$ moles \cdot L^{-1} y $[H_2O] = [CO] = 0,2$ moles \cdot L^{-1} .

Sustituyendo estos valores en la constante de equilibrio K_c y operando se obtiene su valor:

$$K_c = \frac{[CO_2] \cdot [H_2]}{[H_2O] \cdot [CO]} = \frac{0,4 M \cdot 0,4 M}{0,2 M \cdot 0,2 M} = 4.$$

Como seguidamente se añade al equilibrio 0,40 moles de CO y 0,40 moles de CO_2 , después del añadido las nuevas concentraciones de los reactivos son: $[H_2O] = 0,2$ moles \cdot L^{-1} y $[CO] = 0,2 + 0,4 = 0,6$ moles \cdot L^{-1} ; mientras que las de los productos de reacción son: $[CO_2] = 0,4 + 0,4 = 0,8$ moles \cdot L^{-1} y $[H_2] = 0,4$ moles \cdot L^{-1} .

Se determina el cociente de reacción para saber si el sistema sigue en equilibrio o en que sentido se desplaza: $Q_c = \frac{[CO_2] \cdot [H_2]}{[H_2O] \cdot [CO]} = \frac{0,8 M \cdot 0,4 M}{0,2 M \cdot 0,6 M} = 2,67$, que por ser menor que K_c indica que el equilibrio se desplaza hacia la derecha; luego, si x es la concentración de reactivos que reaccionan después del añadido, al inicio y en el nuevo equilibrio las concentraciones de las distintas especies son:



y llevando estos nuevos valores a la constante de equilibrio y resolviendo la ecuación de segundo grado:

$$K_c = \frac{[CO_2] \cdot [H_2]}{[H_2O] \cdot [CO]} \Rightarrow 4 = \frac{(0,8+x) \cdot (0,4+x)}{(0,2-x) \cdot (0,6-x)} \Rightarrow 3 \cdot x^2 - 4,4 \cdot x + 0,16 = 0 \quad 4.$$

que da para x el valor $0,0373 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$, siendo la concentración del reactivo CO una vez que se alcanza el siguiente equilibrio: $[CO] = 0,6 - 0,0373 = 0,5627 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$.

Resultado: $[CO] = 0,5627 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$.