

UNA ONG ESPERA TU RESPUESTA, ATIÉNDELA PARA QUE PUEDA AYUDAR A OTROS

OPCIÓN A

CUESTIÓN 2.- ¿Cuál de las siguientes reacciones nunca será espontánea independientemente del valor de la temperatura?, ¿cuál será espontánea a altas temperaturas? y ¿cuál a bajas temperaturas?

- a) $I_2 (s) \rightarrow I_2 (g)$; $\Delta H = 62,64 \text{ KJ.}$
b) $2 H_2 (g) + O_2 (g) \rightarrow 2 H_2O (l)$; $\Delta H = -571,60 \text{ KJ.}$
c) $N_2 (g) + 3 Cl_2 (g) \rightarrow 2 NCl_3 (l)$; $\Delta H = 230,00 \text{ KJ.}$

Solución:

Para que una reacción sea espontánea ha de cumplirse que: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$.

a) En la reacción $I_2 (s) \rightarrow I_2 (g)$ en la que ΔH es positivo, + 62,64 KJ, la variación de entropía es también positiva, pues 1 mol sólido se transforma en 1 mol gas, al aumentar el desorden molecular, $\Delta S > 0$. Luego, para que $\Delta G < 0$ y la reacción sea espontánea, ha de cumplirse que el valor absoluto de la variación de entalpía, ΔH sea inferior al valor absoluto del producto $T \cdot \Delta S$, es decir, $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$, lo que se consigue a sometiendo la reacción a temperaturas altas.

b) Para esta reacción $2 H_2 (g) + O_2 (g) \rightarrow 2 H_2O (l)$ en la que la variación de entalpía es negativa, ($\Delta H < 0$), - 571,6 KJ y también lo es la variación de entropía (aumenta el orden molecular y $\Delta S < 0$), su espontaneidad será posible, $\Delta G < 0$, si se cumple que el valor absoluto de la variación de entalpía, ΔH sea inferior al valor absoluto del producto $T \cdot \Delta S$, es decir, $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$, lo que se consigue a bajas temperaturas.

c) En la reacción $N_2 (g) + 3 Cl_2 (g) \rightarrow 2 NCl_3 (l)$ endotérmica, $\Delta H = 230 \text{ KJ}$, y en la que la variación de entropía es negativa al producirse un incremento del orden molecular, $\Delta S < 0$, nunca será espontánea al ser siempre positiva la suma de la entalpía (positiva) y el producto $-T \cdot (-\Delta S)$ (positivo), es decir, $\Delta G = \Delta H - T \cdot (-\Delta S) > 0$.

CUESTIÓN 3.- Responde razonadamente a las siguientes preguntas:

- a) ¿Qué disolución tiene el pH más alto, una disolución 10^{-1} M de un ácido fuerte o una disolución 10^{-1} M de un ácido débil?
b) De las siguientes sustancias: PO_4^{3-} , HNO_2 y HCO_3^- , una es ácida, otra básica y otra anfótera. ¿Cuál es cada una? Escribe los equilibrios que así lo demuestran.
c) ¿Cuál de las siguientes parejas: $NaNO_3$ 1 M/ $NaOH$ 1 M y NH_4Cl 0,5 M/ NH_3 0,5 M formará una disolución amortiguadora, sabiendo que $K_b(NH_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$?

Solución

a) En una disolución de un ácido fuerte la ionización es total, por lo que la concentración de los iones oxonios, $[H_3O^+]$ es la misma que la de la disolución, mientras que en un ácido débil, la ionización es mucho menor y, por ello, la concentración de iones oxonios es menor que la de la disolución. Como consecuencia de ello, el pH de la disolución de un ácido fuerte es inferior al pH de la disolución de un ácido débil.

Ácido fuerte: $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$; $[H_3O^+] = [HA] = 0,1 \text{ M}$ de donde $pH = -\log 0,1 = 1$.

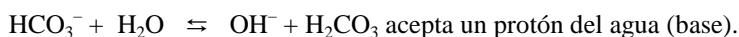
Ácido débil: $HB + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + B^-$; $[H_3O^+] < [HB] = 0,015 \text{ M}$ luego $pH = -\log 0,015 = 1,8$.

b) Ácido es toda sustancia que en disolución cede un protón al agua, mientras que base es la sustancia que en disolución acepta un protón del agua. Si una sustancia es capaz de ceder o aceptar un protón del agua, es decir, puede actuar como ácido y como base, es un anfótero.

En la disolución $PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^- + OH^-$, la sustancia PO_4^{3-} es una base al tomar un protón del agua.

La sustancia HNO_2 en disolución: $HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^-$, es un ácido al ceder un protón al agua.

Si una especie como el HCO_3^- puede actuar en disolución cediendo o aceptando un protón del agua es un anfótero: $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$ cede un protón al agua (ácido).



c) Una disolución amortiguadora o reguladora solo pueden formarla un ácido débil y una sal que, en disolución, produzca la base conjugada de este, o una base débil y una sal que, en disolución, produzca el ácido conjugado de esta.

De las parejas propuestas solo la constituida por la base débil y la sal de su ácido conjugado, es decir, NH_4Cl 0,5 M/ NH_3 0,5 M pueden formar la disolución amortiguadora o reguladora, pues cumplen con lo anteriormente, es decir, está formada por la mezcla de una base débil y la sal del ácido conjugado.

La otra pareja no cumple la condición expuesta y por ello no forma este tipo de disolución.

PROBLEMA 1.- En un recipiente de 10 litros se introducen 2 moles de N_2O_4 gaseoso a 50°C produciéndose el siguiente equilibrio de disociación: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$. Si la constante K_p a dicha temperatura es de 1,06, calcula:

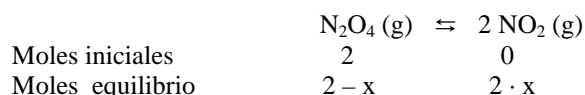
a) Las concentraciones de los dos gases tras alcanzar el equilibrio.

b) El % de disociación del N_2O_4 .

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

Solución:

a) Si se disocian x moles de reactivo se producirán $2 \cdot x$ moles de producto, siendo los moles iniciales y en el equilibrio de las distintas especies:



La concentración de cada especie en el equilibrio es: $[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq}} = \frac{2-x}{10} \text{ M}$; $[\text{NO}_2]_{\text{eq}} = \frac{2 \cdot x}{10} \text{ M}$.

El valor de K_c se obtiene de la relación entre las constantes de equilibrio K_c y K_p , teniendo presente que en este equilibrio se cumple: $\Delta n = 2 - 1 = 1$. $K_c = \frac{K_p}{(R \cdot T)^{\Delta n}} = \frac{1,06}{(0,082 \cdot 323)^1} = 0,04$

Llevando la concentración de las especies a la constante de equilibrio K_c y preparando:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} \Rightarrow 0,04 = \frac{\left(\frac{2 \cdot x}{10}\right)^2}{\left(\frac{2-x}{10}\right)} \Rightarrow 4 \cdot x^2 + 0,4 \cdot x - 0,8 = 0, \text{ que resuelta proporciona para}$$

x el valor 0,4, que llevado a la concentración de las especies se obtiene para estas los valores:

$$[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq}} = \frac{2-x}{10} \text{ M} = \frac{2-0,4}{10} = 0,16 \text{ M}; \quad [\text{NO}_2]_{\text{eq}} = \frac{2 \cdot x}{10} \text{ M} = \frac{2 \cdot 0,4}{10} = 0,08 \text{ M}$$

b) El grado de disociación en tanto por ciento se determina multiplicando por 100 el cociente entre los moles de reactivo en el equilibrio y al inicio, es decir, $\alpha = \frac{0,4}{2} \cdot 100 = 20 \%$.

Resultado: a) $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,16 \text{ M}$; $[\text{NO}_2] = 0,08 \text{ M}$; b) $\alpha = 20 \%$.

PROBLEMA 2.- El sulfuro de hierro (II) reacciona con ácido nítrico para dar monóxido de nitrógeno gas, sulfato de hierro (II) y agua líquida.

a) Ajusta la reacción por el método del ión-electrón señalando el agente oxidante y el reductor.

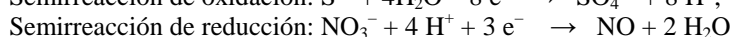
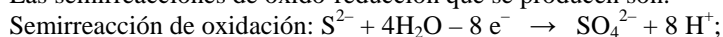
b) ¿Qué masa de sulfato de hierro (II) se obtendrá si se hacen reaccionar 20 gramos de un mineral que contiene un 85% de riqueza de sulfuro de hierro (II) con 250 mL de una disolución 3 M de ácido nítrico?

DATOS: $A_r(\text{Fe}) = 55,8 \text{ u}$; $A_r(\text{S}) = 32 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

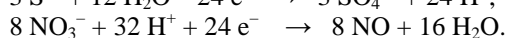
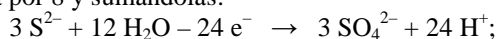
Solución:

a) La reacción que se produce es: $\text{FeS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:



Los electrones intercambiados se eliminan multiplicando la primera semirreacción por 3, la segunda por 8 y sumándolas:



$3\text{S}^{2-} + 8\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 3\text{SO}_4^{2-} + 8\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$, y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, queda esta ajustada: $3\text{FeS} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 8\text{NO} + 3\text{FeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$.

El agente oxidante (gana electrones) es el HNO_3 por provocar la oxidación del FeS , mientras que el agente reductor (pierde electrones) es el FeS por producir la reducción del HNO_3 .

$$\text{b) Los moles de FeS son: } n = \frac{\text{gramos}}{\text{Pm}} = \frac{20 \cdot 0,85 \text{ g}}{87,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,194 \text{ moles.}$$

La estequiometría de la reacción indica que 3 moles de FeS producen 3 moles de FeSO_4 , siendo los moles de sulfato de hierro (II) que se obtienen los mismos que de FeS reaccionan, es decir, 0,194 moles, cuya masa es: $0,194 \text{ moles FeSO}_4 \cdot 151,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 29,45 \text{ g}$

Resultado: b) 29,45 g FeSO_4 .

OPCIÓN B

CUESTIÓN 3.- Teniendo en cuenta los potenciales de reducción de los siguientes pares de semisistemas: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$; $E^\circ(\text{M}^{3+}/\text{M}) = -2,03 \text{ V}$; $E^\circ(\text{M}^{4+}/\text{M}^{3+}) = 0,47 \text{ V}$:

- Determina si en condiciones estándar: ¿M reaccionará con Ag^+ ?, ¿podrá el hierro metálico reducir al catión M^{3+} ?, ¿podrá el cloro Cl_2 oxidar al catión M^{3+} ?**
- Ajusta por el método del ión-electrón aquellas reacciones que sí sean posibles.**

Solución:

a) Una reacción redox es espontánea cuando el potencial de la pila, es decir, su fuerza electromotriz es positiva: $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} > 0$.

Si el potencial de la pila para la reacción $\text{M} + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{M}^{3+} + \text{Ag}$ es positivo, la reacción es posible, pero si es negativo dicha reacción es imposible: $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,80 - (-2,03) = 2,83 \text{ V}$, luego la reacción se produce.

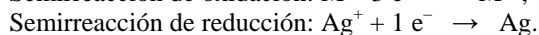
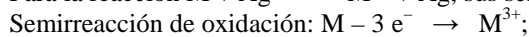
Procediendo igual que en el caso anterior, es decir, determinando el potencial de la reacción $\text{Fe} + \text{M}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{M}$ se puede conocer si se produce o no: $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = -2,03 - (-0,44) = -1,59 \text{ V}$, luego, el hierro metálico no reduce al catión M^{3+} .

Para ver si el cloro oxida al catión M^{3+} determinamos el potencial de la reacción:

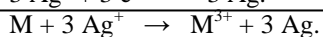
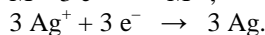
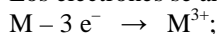
$\text{Cl}_2 + \text{M}^{3+} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{M}^{4+}$; $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 1,36 - 0,47 = 0,89 \text{ V}$, lo que pone de manifiesto que el Cl_2 oxida al catión M^{3+} .

b) Las reacciones posibles se ajustan a partir de sus correspondientes semirreacciones redox.

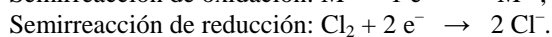
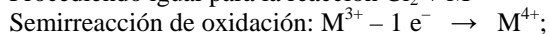
Para la reacción $\text{M} + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{M}^{3+} + \text{Ag}$, sus semirreacciones son:



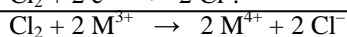
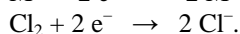
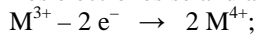
Los electrones se anulan multiplicando la segunda semirreacción por 3 y sumándolas:



Procediendo igual para la reacción $\text{Cl}_2 + \text{M}^{3+} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{M}^{4+}$.



Los electrones se anulan multiplicando la primera semirreacción por 2 y sumándolas:

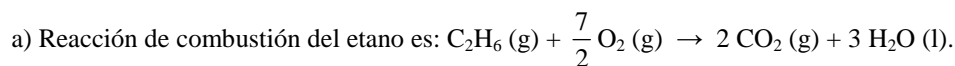


PROBLEMA 1.- Sabiendo que ΔH_f° del etano gas, dióxido de carbono gas y agua líquida son respectivamente: $-84,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, calcula:

- La variación de entalpía estándar de la combustión del etano (reacción con oxígeno para dar dióxido de carbono y agua). Escribe la ecuación ajustada.
- ¿Qué variación de entalpía se producirá en la combustión del etano gaseoso contenido en un recipiente de 20 litros a 25°C , cuya presión parcial es de 0,61 atmósferas?
- ¿Cuántos gramos de agua líquida se obtendrán?

DATOS: $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:



La entalpía de combustión se obtiene restando, a la suma de las entalpías de formación de los productos, la de los reactivos: $\Delta H_r = 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)$, pues el O_2 por ser un elemento no tiene entalpía de formación.

$$\Delta H_r = 2 \cdot (-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}) + 3 \cdot (-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-84,5 \text{ kJ mol}^{-1}) = -1.559,9 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

- b) De la ecuación de estado de los gases ideales se determinan los moles de etano en el reactor:

$$PV = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,61 \text{ atm} \cdot 20 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 0,5 \text{ moles}.$$

La variación de entalpía en la combustión de estos moles de etano es:

$$0,5 \text{ moles} \cdot (-1559,9 \text{ kJ mol}^{-1}) = -780 \text{ kJ}.$$

- c) La estequiometría de la reacción indica que 1 mol de etano produce 3 moles de agua, luego, 0,5 moles de etano producirán: $0,5 \text{ moles C}_2\text{H}_6 \cdot \frac{3 \text{ moles H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6} = 1,5 \text{ moles H}_2\text{O}$, a los que corresponde la masa: $1,5 \text{ moles} \cdot 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 27 \text{ g}$.

Resultado: a) $\Delta H_r = -1.559,9 \text{ kJ mol}^{-1}$; b) -780 kJ ; c) 27 g .

PROBLEMA 2.-

- Sobre 10 mL de una disolución 1,65 M de HClO se adicionan 100 mL de agua para obtener una disolución diluida de dicho ácido. Si la constante de disociación K_a vale $3,2 \cdot 10^{-8}$, calcula el pH de la disolución diluida.
- Para neutralizar este ácido se adicionan 100 mL de una disolución 0,25 M de KOH sobre 150 mL de la disolución diluida del ácido hipocloroso. ¿Cuántos gramos de KOH han sobrado? Escribe la correspondiente reacción de neutralización.

DATOS: $A_r(\text{K}) = 39,1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$.

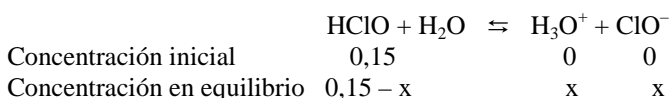
Solución:

- a) Los moles de HClO en los 10 mL de disolución son:

$$n(\text{HClO}) = M \cdot V = 1,65 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,010 \text{ L} = 0,0165 \text{ moles}.$$

$$\text{La concentración de la nueva disolución formada es: } M = \frac{\text{moles}}{\text{L}} = \frac{0,0165 \text{ moles}}{0,110 \text{ L}} = 0,15 \text{ M}$$

Llamando x a la concentración de ácido que se disocia, la concentración al inicio y en el equilibrio de las distintas especies es:



Llevando estos valores a la constante de equilibrio, despreciando x frente a 0,15 por su pequeño valor y operando se tiene para x el valor:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} \Rightarrow 3,2 \cdot 10^{-8} = \frac{x^2}{0,15 - x} \Rightarrow x = \sqrt{3,2 \cdot 0,15 \cdot 10^{-8}} = 6,93 \cdot 10^{-5} \text{ M}, \text{ y el}$$

pH de la disolución es: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 6,93 \cdot 10^{-5} = 5 - 0,84 = 4,16$.

b) Los moles de base que se añaden a la disolución del ácido y sus moles en disolución son:

$$n(\text{KOH}) = M \cdot V = 0,25 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,025 \text{ moles.}$$

$$n'(\text{HClO}) = M' \cdot V' = 0,15 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,15 \text{ L} = 0,0225 \text{ moles.}$$

La reacción de neutralización es $\text{HClO} + \text{KOH} \rightarrow \text{KClO} + \text{H}_2\text{O}$, en la que se observa que 1 mol de ácido reacciona con 1 mol de base, lo que pone de manifiesto que por ser menor los moles de ácido, este es el reactivo limitante, sobrando $0,025 - 0,0225 = 0,0025$ moles de base, a los que corresponden la masa: $0,0025 \text{ moles} \cdot 56,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,14 \text{ g}$.

Resultado: a) pH = 4,16; b) 0,14 g.