

GENERAL

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Las entalpías estándar de formación del NH_3 (g) y del H_2O (l) son $-46,11$ y $-285,8$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. La variación de la entalpía estándar para la reacción:



calcula:

- a) La variación de entalpía estándar para la reacción: $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}(\text{g})$
 b) Justifica si la reacción del apartado a) será, o no será, espontánea.

Solución:

a) La entalpía de la reacción se obtiene de la expresión:

$$\Delta H^\circ_r = \sum a \cdot \Delta H^\circ_{f \text{ productos}} - \sum b \cdot \Delta H^\circ_{f \text{ reactivos}} = \frac{3}{2} \cdot \Delta H^\circ_f[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] + \Delta H^\circ_f[\text{NO}(\text{g})] - \Delta H^\circ_f[\text{NH}_3(\text{g})]$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_f[\text{NO}(\text{g})] = \Delta H^\circ_r - \frac{3}{2} \cdot \Delta H^\circ_f[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] + \Delta H^\circ_f[\text{NH}_3(\text{g})] = -292,3 - \frac{3}{2}(-285,8) + (-46,11) = 90,29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

y al obtenerse el $\text{NO}(\text{g})$ a partir de sus elementos en estado estándar y ser cero sus entalpías estándar de formación, la entalpía de la reacción de formación del NO es la antes obtenida.

b) Al disminuir el número de moles de gases crece el orden molecular del sistema, por lo que, su variación de entropía es negativo, y al ser negativo también la variación de entalpía de la reacción, sólo puede ser negativa la variación de energía libre de Gibbs a bajas temperaturas, pues en estas condiciones siempre será el valor absoluto de la variación de entalpía, mayor que el valor absoluto del producto $T \cdot \Delta S$, es decir, $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$, lo que implica que $\Delta G < 0$ y por ello es espontánea.

Resultado: a) $\Delta H^\circ_f(\text{NO}) = 90,92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) Es espontánea.

PROBLEMA 2.- En un recipiente de 2 L, en el que previamente se ha realizado el vacío, se introducen 0,30 moles de H_2 (g), 0,20 moles de NH_3 (g) y 0,10 moles de N_2 (g). La mezcla gaseosa se calienta a 400°C estableciéndose el equilibrio: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$. La presión total de la mezcla gaseosa en equilibrio es de 20 atmósferas.

- a) Indica el sentido en que evoluciona el sistema inicial para alcanzar el estado de equilibrio. Justifica la respuesta.
 b) Calcula el valor de la constante K_c para el equilibrio a 400°C .

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

Solución:

a) Despejando el número de moles en la ecuación de estado de los gases ideales, se sustituyen valores y se opera se tiene que el número de moles totales en el equilibrio es:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{20 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K}} = 0,725 \text{ moles.}$$

Suponiendo que son "x" los moles de NH_3 que se descomponen, los moles de cada una de las especies al inicio y en el equilibrio son:

	$\text{N}_2(\text{g})$	$+ 3 \text{H}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2 \text{NH}_3(\text{g})$
Moles iniciales:	0,1	0,3		0,2
Moles en el equilibrio	$0,1 + x$	$0,3 + 3 \cdot x$		$0,2 - 2 \cdot x$
	0,1625	0,4875		0,075

Los moles totales en el equilibrio son: $n_t = 0,1 + x + 0,3 + 3 \cdot x + 0,2 - 2 \cdot x = 0,6 + 2x = 0,725$, de donde $x = \frac{0,725 - 0,6}{2} = 0,0625$. (Si se hubiese supuesto que el sentido de evolución inicial del sistema es hacia la derecha, procediendo igual habría salido para x un valor negativo, lo cuál es absurdo).

b) La concentración de cada especie en el equilibrio es: $[\text{N}_2] = 0,08125 \text{ M}$; $[\text{H}_2] = 0,24375 \text{ M}$;

$[\text{NH}_3] = 0,0375 \text{ M}$. Sustituyendo estos valores en la constante de equilibrio y operando, se obtiene el valor: $K_c = \frac{[\text{N}^2] \cdot [\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{0,08125 \cdot 0,24375^3}{0,0375^2} = 0,837$.

Resultado: b) $K_c = 0,837$.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- Calcula el pH de una disolución acuosa que contiene un 35% en masa de ácido cianhídrico, HCN, si su densidad es de $0,91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

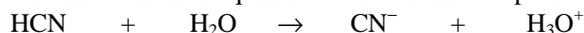
DATOS: $K_a(\text{HCN}) = 6,2 \times 10^{-10}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$.

Solución:

La concentración molar de 1 L de disolución de ácido cianhídrico es:

$$0,91 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{35 \text{ g HCN}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCN}}{27 \text{ g HCN}} = 11,79 \text{ M}$$

Llamando α al grado de disociación, la concentración en el equilibrio de las distintas especies es:



Concentración en el equilibrio: $11,79 \cdot (1 - \alpha)$ $11,79 \cdot \alpha$ $11,79 \cdot \alpha$

que sustituidas en la constante de acidez del ácido, despreciando α en el denominador por su pequeñez frente a 1 y operando:

$$K_a = \frac{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]} \Rightarrow 6,2 \cdot 10^{-10} = \frac{(11,79)^2 \cdot \alpha^2}{11,79 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{6,2 \cdot 10^{-10}}{11,79}} = 7,25 \cdot 10^{-6}$$

La concentración de iones H_3O^+ para calcular el pH es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 11,79 \cdot 7,25 \cdot 10^{-6} = 8,55 \cdot 10^{-5}$.

El pH de la disolución es: $\text{pH} = -\log 8,55 \cdot 10^{-5} = 5 - \log 8,55 = 5 - 0,93 = 4,07$.

Resultado: pH = 4,07.

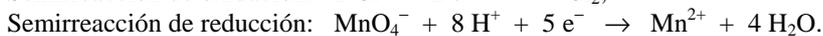
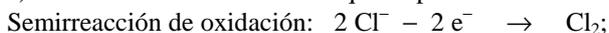
PROBLEMA 2.- Cuando se mezclan disoluciones acuosas de permanganato de potasio, KMnO_4 , y de ácido clorhídrico, HCl, se forma cloro gaseoso, Cl_2 , cloruro de manganeso(II), MnCl_2 , cloruro de potasio, KCl, y agua.

- Escribe y ajusta la reacción en forma iónica y molecular por el método del ión-electrón e indica el agente oxidante y el agente reductor.
- Calcula el volumen de Cl_2 (g), medido en condiciones normales, que se obtiene a partir de 100 mL de una disolución acuosa 0,2 M de permanganato de potasio, si reacciona todo el anión permanganato presente en la disolución.

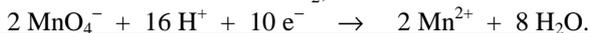
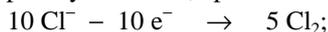
DATO: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) Las semirreacciones iónicas que se producen son:



Para eliminar los electrones intercambiados, se multiplica la primera semirreacción por 5, la segunda por 2 y se suman, apareciendo la ecuación iónica ajustada:



$10 \text{Cl}^- + 2 \text{MnO}_4^- + 16 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Cl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$. Llevando los coeficientes a la ecuación molecular, resulta la ecuación ajustada:



b) Los moles de permanganato de potasio que se consumen en la reacción son:

$$n(\text{KMnO}_4) = M \cdot V = 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,02 \text{ moles}$$

Al indicar la estequiometría que 2 moles de permanganato de potasio producen 5 moles de cloro,

los 0,02 moles de permanganato utilizados producirán: $0,02 \text{ moles} \cdot \frac{5}{2} = 0,05 \text{ moles}$.

En condiciones normales, estos moles ocupan el volumen: $V = 0,05 \text{ moles} \cdot 22,4 \text{ L} \cdot \text{moles}^{-1}$.

Resultado: b) $V = 1,12 \text{ L}$.

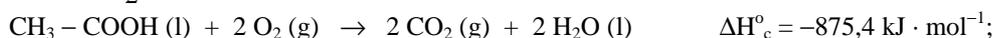
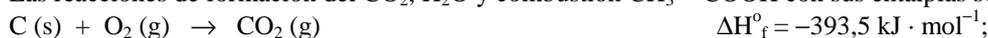
ESPECÍFICA

OPCIÓN A

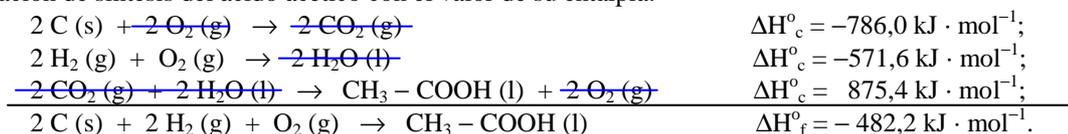
PROBLEMA 1.- Las entalpías estándar de formación del $\text{CO}_2(\text{g})$ y del $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ son $-393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $-285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. La entalpía estándar de combustión del ácido acético, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{l})$, es $-875,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calcula la entalpía estándar de formación del ácido acético.

Solución:

Las reacciones de formación del CO_2 , H_2O y combustión $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ con sus entalpías son:



Multiplicando las dos ecuaciones primeras por 2, incluida sus entalpías, invirtiendo la ecuación de combustión del $\text{CH}_3 - \text{COOH}$, cambiando el signo a su entalpía, y sumándolas, ley de Hess, se obtiene la ecuación de síntesis del ácido acético con el valor de su entalpía:



Resultado: $\Delta H_f^\circ = -482,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

PROBLEMA 1.- Una muestra de 5 gramos de un objeto metálico que contiene un 68% en masa de hierro se trata con H_2SO_4 diluido hasta que todo el hierro contenido en la muestra se disuelve como $\text{Fe}^{2+}(\text{ac})$. Para oxidar este $\text{Fe}^{2+}(\text{ac})$ a $\text{Fe}^{3+}(\text{ac})$, en presencia de H_2SO_4 , se consumen 24 mL de una disolución acuosa de dicromato de potasio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, de concentración desconocida:

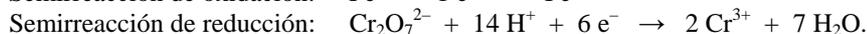
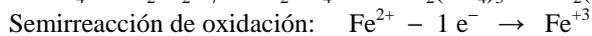
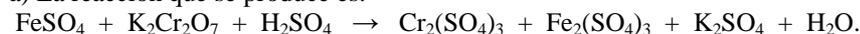
a) **Escribe y ajusta por el método del ión-electrón, en forma iónica y molecular, la reacción química que tiene lugar, sabiendo que el dicromato se reduce a $\text{Cr}^{3+}(\text{ac})$. Indica la especie que actúa como reductor.**

b) **Calcula la molaridad de la disolución acuosa de dicromato de potasio.**

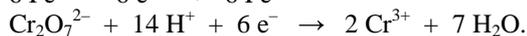
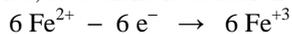
DATO: $A_r(\text{Fe}) = 55,85 \text{ u}$.

Solución:

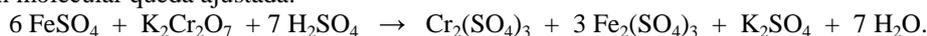
a) La reacción que se produce es:



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 6 para igualar los electrones y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



$6 \text{ Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{ H}^+ \rightarrow 6 \text{ Fe}^{3+} + 2 \text{ Cr}^{3+} + 7 \text{ H}_2\text{O}$, y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular queda ajustada.



La especie que actúa como reductor es la que se oxida, el catión Fe^{2+} .

b) La masa de hierro en la muestra es $5 \text{ g} \cdot 0,68 = 3,4 \text{ g}$, a los que corresponden el número de moles: $3,4 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{55,85 \text{ g}} = 0,061 \text{ moles}$, y al reaccionar 6 moles de Fe^{2+} con 1 mol de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, los moles de

dicromato que reaccionan con los 0,061 moles de Fe^{2+} son 0,01 moles, que al encontrarse disueltos en 24 mL de disolución, proporciona a esta la concentración molar: $M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,01 \text{ moles}}{0,024 \text{ L}} = 0,417 \text{ M}$

Resultado: b) 0,417 M.