

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- En el proceso de obtención del hierro en un alto horno ocurre la reacción siguiente:



- Calcula la entalpía estándar de esta reacción.
- Calcula la variación de energía libre de la reacción a 2000 °C, sabiendo que ΔS° de la reacción es $14,63 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. (ΔS° y ΔH° permanecen constante con la temperatura).
- Indica razonadamente si dicha reacción será espontánea a cualquier temperatura.

DATOS: $\Delta H_f^\circ [\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s})] = -824,2 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ [\text{CO} (\text{g})] = -110,52 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ [\text{CO}_2 (\text{g})] = -393,51 \text{ kJ/mol}$.

Solución:

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

$$\Delta H_r^\circ = \sum n \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum m \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = 3 \cdot (-393,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - [-824,2 - 3 \cdot 110,52] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -24,74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) La variación de energía libre se obtiene de la expresión: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$, y sustituyendo valores y operando: $\Delta G^\circ = -24,74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2273 \text{ K} \cdot 14,63 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -57,99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

c) Al ser ΔH° negativa y ΔS° positiva la reacción es espontánea a cualquier temperatura, pues la diferencia $\Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = \Delta G^\circ$ es siempre negativa, condición de espontaneidad.

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ = -24,74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $\Delta G^\circ = -57,99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

CUESTIÓN 1.- Los siguientes enunciados son falsos; indica la razón y rescríbelos correctamente:

- Para los siguientes cationes, el orden de tamaño del radio iónico es: $\text{Al}^{3+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$.
- El azufre, el oxígeno y el selenio poseen valencias 2, 4 y 6.

DATOS: Z (O) = 8; Z (Na) = 11; Z (Mg) = 12; Z (Al) = 13; Z (S) = 16; Z (Se) = 34.

Solución:

a) Los iones Na^+ , Mg^{2+} y Al^{3+} son isoelectrónicos, siendo sus radios inversamente proporcionales a sus cargas nucleares. La razón se encuentra en que los electrones de la corteza son más fuertemente atraídos por el núcleo de mayor carga, lo que se traduce en una mayor contracción de su volumen y en consecuencia en una disminución de su radio. Por ello, el orden del tamaño de los radios iónicos de los cationes es: radio (Al^{3+}) < radio (Mg^{2+}) < radio (Na^+).

b) El oxígeno sólo puede adquirir valencia -2, mientras que los elementos azufre y selenio, además de la valencia -2, pueden adquirir las valencias +2, +4 y +6.

CUESTIÓN 3.- Deduce a partir de los datos que se indican si, en condiciones estándar, los iones Cr^{3+} oxidan al cobre metálico formando iones Cu^{2+} o si, por el contrario, es el Cu^{2+} quien oxida al cromo metálico para formar Cr^{3+} . Justifica la respuesta.

DATOS: $E^\circ (\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0,74 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,337 \text{ V}$.

Solución:

Cuando se mezclan especies con diferentes números de oxidación, siempre ocurre que la especie reducida perteneciente al par con potencial normal de reducción menos positivo o más negativo, reduce a la especie oxidada del par con potencial normal de reducción menos negativo o más positivo.

En el caso propuesto, el cromo metálico reduce al ión cobre (II) a cobre metálico, oxidándose él a cromo (III), es decir, la reacción que tiene lugar es: $2 \text{Cr} + 3 \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{Cu}$.

OPCIÓN B

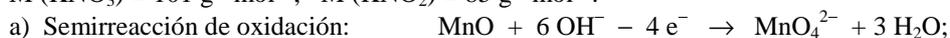
PROBLEMA 2.- El nitrato de potasio, KNO_3 , reacciona con el monóxido de manganeso, MnO , en medio básico de hidróxido de potasio, KOH , para dar manganato de potasio, K_2MnO_4 , nitrito de potasio, KNO_2 , y agua.

- a) Ajusta la ecuación iónica y molecular por el método del ión electrón.
 b) Calcula la cantidad de nitrato de potasio necesario para obtener 170 g de nitrito de potasio si la reacción tiene un rendimiento del 75 %.

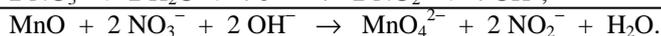
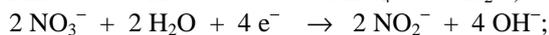
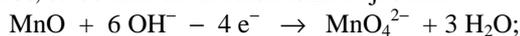
DATOS: $A_r(\text{K}) = 39 \text{ u}$; $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

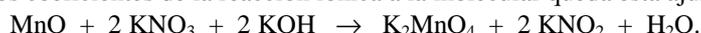
$$M(\text{KNO}_3) = 101 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad M(\text{KNO}_2) = 85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$



Multiplicando la semirreacción de reducción por 2 para igualar los electrones y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la reacción iónica ajustada:



Llevando los coeficientes de la reacción iónica a la molecular queda ésta ajustada:



b) Por no ser la reacción del 100 %, se necesitará más cantidad de nitrato de potasio para obtener los gramos que se buscan de nitrito de potasio, por lo que, multiplicando los gramos a obtener de KNO_2 por los correspondientes factores de conversión, por la relación molar de la reacción, 2 a 2, y por el inverso del rendimiento, se obtienen los gramos de KNO_3 necesarios:

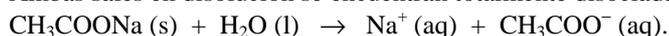
$$170 \text{ g } \cancel{\text{KNO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol } \cancel{\text{KNO}_2}}{85 \text{ g } \cancel{\text{KNO}_2}} \cdot \frac{2 \text{ moles } \cancel{\text{KNO}_3}}{2 \text{ moles } \cancel{\text{KNO}_2}} \cdot \frac{100}{75} \cdot \frac{101 \text{ g } \text{KNO}_3}{1 \text{ mol } \text{KNO}_3} = 269,3 \text{ g } \text{KNO}_3.$$

Resultado: b) 269,3 g KNO_3 .

CUESTIÓN 2.- Escribe las reacciones de hidrólisis del acetato de sodio, CH_3COONa , y del cloruro de amonio, NH_4Cl , indicando en cada caso si la concentración de protones en disolución es mayor, menor o igual a 10^{-7} M .

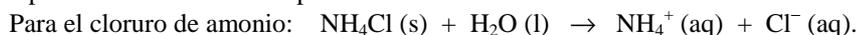
Solución:

Ambas sales en disolución se encuentran totalmente disociadas. Para el acetato de sodio:



En la disolución, el ión Na^+ , ácido conjugado extremadamente débil de la base muy fuerte NaOH , no sufre hidrólisis, ocurriendo lo contrario con el ión CH_3COO^- , base conjugada relativamente fuerte del ácido débil CH_3COOH , siendo el equilibrio que se establece:

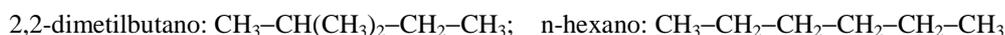
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$, produciéndose un aumento de la concentración de iones OH^- . Por ser su valor superior a 10^{-7} M , de la relación $K_w = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]$ se deduce un valor menor de 10^{-7} M para la concentración de protones.



En la disolución, el ión Cl^- , base conjugada extremadamente débil del ácido muy fuerte HCl , no sufre hidrólisis, ocurriendo lo contrario con el ión NH_4^+ , ácido conjugado medianamente fuerte de la base débil NH_3 , siendo el equilibrio que se establece: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$, originándose un aumento de la concentración de protones con valor superior a 10^{-7} M .

CUESTIÓN 3.- Los hidrocarburos de cadena ramificada producen en los motores de combustión menos detonación que los compuestos de cadena lineal. Por eso, el 2,2-dimetilbutano tiene un octanaje mayor que el n-hexano. Formula estos dos compuestos y señala el tipo de isomería que presentan.

Solución:



Ambos compuestos tienen la misma fórmula molecular, C_6H_{14} , por lo que son isómeros, y como se diferencian en la colocación de dos grupos de átomos en la cadena, son isómeros de cadena.