

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- El sulfito de sodio (trioxosulfato (IV) de sodio) reacciona con el permanganato de potasio (tetraoxomanganato (VII) de potasio), en medio ácido sulfúrico (tetraoxosulfato (VI) de hidrógeno), para obtener sulfato de sodio (tetraoxosulfato (VI) de sodio), sulfato de manganeso (II) (tetraoxosulfato (VI) de manganeso (II)), sulfato de potasio (tetraoxosulfato (VI) de potasio) y agua.

- Ajusta la ecuación iónica y molecular por el método del ion-electrón.
- Calcula el volumen de permanganato de potasio 0,2 M que se necesita para que se oxiden 189 g de sulfito de sodio.

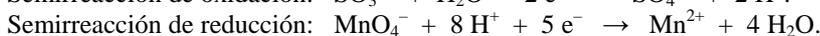
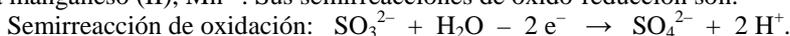
DATOS: $A_r(\text{S}) = 32 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{Na}) = 23 \text{ u}$.

Solución:

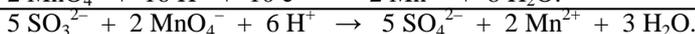
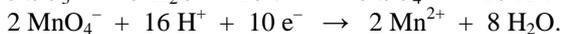
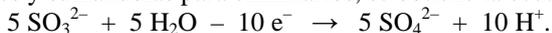
La reacción que se produce es:



En ella la especie sulfito, SO_3^{2-} , se oxida a sulfato, SO_4^{2-} , y la especie permanganato, MnO_4^- , se reduce a manganeso (II), Mn^{2+} . Sus semirreacciones de oxidación-reducción son:



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 5 y la de reducción por 2 para igualar los electrones y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



Los 6 protones corresponden a 3 H_2SO_4 , y llevando los coeficientes a la ecuación general queda esta ajustada: $5 \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

b) Los moles de sulfito que se utilizan en la reacción son: $189 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{126 \text{ g}} = 1,5 \text{ moles}$.

Al ser la estequiometría de la reacción 5 a 2, es decir, al reaccionar 5 moles de sulfito sódico con 2 moles de permanganato potásico, ello indica que los moles de permanganato que reaccionan con los 1,5 moles de sulfito son: $1,5 \text{ moles Na}_2\text{SO}_3 \cdot \frac{2 \text{ moles KMnO}_4}{5 \text{ moles Na}_2\text{SO}_3} = 0,6 \text{ moles de KMnO}_4$, que se encontrarán

disueltos en el volumen de disolución: $V = \frac{\text{moles}}{\text{Molaridad}} = \frac{0,6 \text{ moles}}{0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 3 \text{ L}$.

Resultado: b) V = 3 L.

PROBLEMA 2.- Sea el equilibrio en fase gaseosa: $\text{A (g)} + \text{B (g)} \rightleftharpoons \text{C (g)}$. Cuando se introducen 2 moles de A y 2 moles de B en un recipiente de 20 litros y se calienta a 600°C se establece el equilibrio anterior, cuya constante K_p vale 0,42. Calcula:

- El valor de K_c .
- La concentración de C en el equilibrio.
- Las presiones parciales de cada compuesto en el equilibrio.

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

Solución:

a) De la relación entre las constantes de equilibrio se determina el valor de K_c :

$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n}$, siendo Δn la diferencia entre los moles gaseosos de los productos menos los de los reactivos, en este caso $\Delta n = 1 - 2 = -1$, de donde se deduce que el valor de K_c es:

$$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 0,42 \text{ atm} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 873 \text{ K})^1 = 30,07$$

b) Suponiendo que de A y B reaccionan "x" moles, los moles de cada sustancia al inicio y en el equilibrio son:



Moles en el equilibrio: $2 - x \quad 2 - x \quad x$

La concentración de cada especie en el equilibrio es: $[A] = [B] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{(2-x) \text{ moles}}{20 L} M$;

$[C] = \frac{x \text{ moles}}{20 L} M$, que llevadas a la constante de equilibrio K_c y resolviendo la ecuación de segundo grado

que aparece, se determina el valor de "x" y la concentración de la especie C.

$$K_c = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]} \Rightarrow 30,07 = \frac{\frac{x}{20}}{\frac{(2-x)^2}{20^2}} \Rightarrow 10,07 \cdot x^2 - 120,28 \cdot x + 120,28 = 0, \text{ que origina las soluciones}$$

$x_1 = 1,1$ moles, solución real, y x_2 imposible por salir un valor muy superior al de los moles introducidos de A y B. Luego, la concentración de la especie C es: $[C] = \frac{1,1 \text{ moles}}{20 L} = 0,055 M$.

c) Los moles de cada especie en el equilibrio son: moles de A = moles de B = $2 - 1,1 = 0,9$.
La presión parcial de cada componente en el equilibrio es:

$$P_p(A) = P_p(B) = \frac{n \cdot T \cdot T}{V} = \frac{0,9 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 873 K}{20 L} = 3,22 \text{ atm};$$

$$P_p(C) = \frac{n \cdot T \cdot T}{V} = \frac{1,1 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 873 K}{20 L} = 3,94 \text{ atm};$$

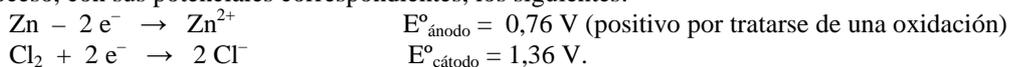
Resultado: a) $K_c = 30,07$; b) $[C] = 0,055 M$; c) $P_p(A) = P_p(B) = 3,22 \text{ atm}$; $P_p(C) = 3,94 \text{ atm}$.

CUESTIÓN 2.- Sabiendo que los potenciales de reducción del cinc y del cloro son $-0,76 V$ y $1,36 V$, respectivamente, razona la reacción que se produciría si construyéramos una batería de Zn-Cl ¿Cuánto valdría el potencial de esta pila?

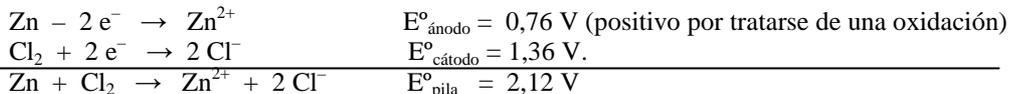
Solución:

En una pila voltaica o electroquímica, el ánodo lo constituye el par con el potencial estándar de reducción más negativo o menos positivo, en este caso el par Zn^{2+}/Zn , mientras que el cátodo lo forma el par con potencial estándar de reducción más positivo o menos negativo, en este supuesto el par Cl_2/Cl^- .

En el ánodo se produce la oxidación y en el cátodo la reducción, siendo las semirreacciones de cada proceso, con sus potenciales correspondientes, los siguientes:



Sumando las semirreacciones, incluidos sus potenciales, para eliminar los electrones, se tiene la ecuación iónica de la batería:



También se puede obtener la fuerza electromotriz de la pila de la expresión:

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 1,36 V - (-0,76) V = 2,12 V.$$

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- El ácido fórmico (ácido metanoico) es un ácido débil que inyectan algunas especies de hormigas al morder, de ahí su nombre, cuya constante de acidez K_a es $1,8 \cdot 10^{-4}$. Si se tiene una disolución de ácido fórmico cuyo pH es 2,63, calcula:

- La concentración inicial de la disolución de ácido fórmico.
- La concentración de iones hidroxilo en el equilibrio.
- El grado de disociación del ácido.

Solución:

a) La concentración de iones H_3O^+ y HCOO^- en el equilibrio de disociación son iguales y de valor: $[\text{HCOO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,63} = 10^{0,37} \cdot 10^{-3} = 2,34 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Si la concentración inicial de HCOOH es C_o , en el equilibrio es C_o menos la de H_3O^+ , y llevando estas concentraciones a la constante K_a del ácido fórmico y operando, se tiene:

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-4} = \frac{(2,34 \cdot 10^{-3})^2}{C_o - 2,34 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow C_o = \frac{(2,34 \cdot 10^{-3})^2 + 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 2,34 \cdot 10^{-3}}{1,8 \cdot 10^{-4}} = 0,0328 \text{ M}.$$

b) La concentración de iones hidroxilo, hidróxido u oxidrilo, OH^- , en el equilibrio es la que, multiplicada por la concentración de iones oxonio, obtenida en el apartado anterior, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,34 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, produce el valor 10^{-14} , producto iónico del agua. Luego, si $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$, $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{2,34 \cdot 10^{-3}} = 4,27 \cdot 10^{-12} \text{ M}$.

c) Multiplicando por 100 el cociente entre la concentración de ácido ionizado y la inicial, se obtiene el grado de ionización expresado en tanto por ciento: $\alpha = \frac{2,34 \cdot 10^{-3}}{0,0328} \cdot 100 = 7,13 \%$.

Resultado: a) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0328 \text{ M}$; b) $[\text{OH}^-] = 4,27 \cdot 10^{-12} \text{ M}$; c) $\alpha = 7,13 \%$.

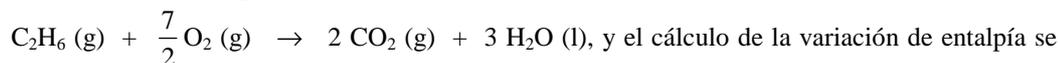
PROBLEMA 2.- A partir de los datos de la tabla adjunta:

| | C2H6(g) | O2(g) | CO2(g) | H2O(l) |
|---|----------------|--------------|-----------------|----------------|
| ΔH_f° (kJ/mol) | - 84,9 | 0 | - 393,13 | - 285,8 |
| S° (J/mol.K) | 229 | 205,1 | 213,7 | 69,9 |

- a) **Calcula la variación de entalpía y de entropía, en condiciones estándar, para la combustión del etano.**
b) **Calcula ΔG° para la reacción anterior e indica si esta es espontánea a 298 K y 1 atm.**

Solución:

a) La ecuación correspondiente a la combustión del etano es:



hace utilizando la expresión: $\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}$:

$$\Delta H_c^\circ (\text{C}_2\text{H}_6) = 2 \cdot \Delta H_f^\circ \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_6) = [2 \cdot (-393,13) + 3 \cdot (-285,8) - (-84,9)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1.558,76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Para la variación de entropía se utiliza la expresión:

$$\Delta S_c^\circ = \sum a \cdot \Delta S^\circ \text{ productos} - \sum a \cdot \Delta S^\circ \text{ reactivos} = 2 \cdot 213,7 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} + 3 \cdot 69,9 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} - \frac{7}{2} \cdot 205 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} - 229 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1} = -309,4 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}.$$

b) La variación de energía libre de Gibbs se obtiene de la expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T \cdot \Delta S = -1558,76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot (-309,4 \cdot 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -1466,56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Por ser $\Delta G < 0$ la reacción es espontánea en las condiciones expuestas.

Resultado: a) $\Delta H_c^\circ = -1.558,76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $\Delta G^\circ = -1466,56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; es espontánea.

CUESTIÓN 3.- Calcula la solubilidad en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ del yoduro de plata en agua, sabiendo que su producto de solubilidad es $K_{ps} = 8,3 \cdot 10^{-17}$.

DATOS: $A_r(\text{Ag}) = 107,9 \text{ u}$; $A_r(\text{I}) = 126,9 \text{ u}$.

Solución:

El equilibrio de ionización de la sal es: $\text{AgI} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{I}^-$.

De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la sal en disolución es S moles $\cdot \text{L}^{-1}$, la solubilidad de los iones Ag^+ y I^- es S .

Del producto de solubilidad: $P_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-] = S \cdot S = S^2$, sustituyendo las variables conocidas por sus valores, despejando S y operando:

$$8,3 \cdot 10^{-17} = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{8,3 \cdot 10^{-17}} = 9,11 \cdot 10^{-9} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ que expresada en } \text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ es:}$$

$$9,11 \cdot 10^{-9} \frac{\text{moles}}{\text{L}} \cdot \frac{243,8 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 2,14 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Resultado: $S = 2,14 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.