SI TODOS AYUDAMOS CONSEGUIREMOS UN MUNDO MEJOR. COLABORA, COMO PUEDAS, CON UNA ONG.

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Las entalpías estándar de combustión del benceno (C_6H_6) y del carbono son -3.267 y -393,7 KJ \cdot mol $^{-1}$, respectivamente, y la entalpía estándar de formación del agua líquida es -285,8 KJ \cdot mol $^{-1}$.

- a) Escribe las reacciones correspondientes a los procesos citados y la de formación del benceno.
- b) Calcula la entalpía estándar de formación del benceno.
- c) Calcula la energía que se desprenderá o absorberá en la combustión de 500 g de benceno en condiciones estándar.

DATOS: $A_r(C) = 12 u$; $A_r(H) = 1 u$.

Solución:

a) Las reacciones propuestas, con sus entalpías correspondientes son:

$$\begin{split} &C_{6}H_{6}\left(l\right) \,+\, \frac{15}{2} \,\, O_{2}\left(g\right) \,\,\to\,\, 6 \,\, CO_{2}\left(g\right) \,+\,\, 3 \,\, H_{2}O\left(l\right) & \qquad \Delta H^{o}_{\,\,c} = -3.267,0 \,\, kJ \cdot mol^{-1}; \\ &C\left(s\right) \,+\,\, O_{2}\left(g\right) \,\,\to\,\, CO_{2}\left(g\right) & \qquad \Delta H^{o}_{\,\,c} = \,\, -393,13 \,\, kJ \cdot mol^{-1}; \\ &H_{2}\left(g\right) \,+\,\, \frac{1}{2} \,O_{2}\left(g\right) \,\,\to\,\, H_{2}O\left(l\right) & \qquad \Delta H^{o}_{\,\,c} = \,\, -285,80 \,\, kJ \cdot mol^{-1}; \\ &C\left(s\right) \,+\,\, H_{2}\left(g\right) \,\,\to\,\, C_{6}H_{6}\left(l\right) & \qquad \Delta H^{o}_{\,\,f}\,? \end{split}$$

b) Multiplicando las ecuaciones de combustión del C e H por 6 y 3, respectivamente, incluida sus entalpías, invirtiendo la ecuación de combustión del C_6H_6 , cambiando el signo a su entalpía, y sumándolas, ley de Hess, se obtiene la ecuación de síntesis del benceno con el valor de su entalpía:

$$\begin{array}{lll} 6 \ C \ (s) \ + \ 6 \ O_2 \ (g) \ \rightarrow \ - 6 \ CO_2 \ (g) \\ 3 \ H_2 \ (g) \ + \ \frac{3}{2} O_2 \ (g) \ \rightarrow \ - 3 \ H_2O \ (l) \\ \hline - 6 \ CO_2 \ (g) \ + \ 3 \ H_2O \ (l) \ \rightarrow \ C_6H_6 \ (l) \ + \ \frac{15}{2} O_2 \ (g) \\ \hline 6 \ C \ (s) \ + \ 3 \ H_2 \ (g) \ \rightarrow \ C_6H_6 \ (l) \\ \hline \end{array}$$

c) Los moles de benceno que se quieren combustionar son:

n (C₆H₆) =
$$\frac{gramos}{masa\ molar}$$
 = $\frac{500\ g}{78\ g\cdot mol^{-1}}$ = 6,4 moles, que al multiplicarlos por la energía que se

desprende por mol de benceno quemado, se obtiene la energía desprendida en condiciones estándar:

6,4 moles
$$\cdot \frac{-3.267 \text{ kJ}}{\text{mol}} = -20.908,8 \text{ kJ}.$$

Resultado: b)
$$\Delta H_f^0(C_6H_6) = 47.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
; c) $-20.908.8 \text{ kJ}$.

PROBLEMA 2.- El estaño metálico (Sn) reacciona con el ácido nítrico (trioxonitrato (V) de hidrógeno), obteniéndose como productos dióxido de nitrógeno, dióxido de estaño y agua.

- a) Ajusta la reacción por el método del ión-electrón.
- b) Calcula la masa de dióxido de estaño que se puede obtener cuando 20 mL de ácido nítrico, del 47,25% de riqueza en masa y densidad 1,33 g \cdot mL⁻¹, reaccionan con 59,35 g de Sn.

DATOS: $A_r(N) = 14 u$; $A_r(O) = 16 u$; $A_r(H) = 1 u$; $A_r(Sn) = 118,7 u$.

Solución:

a) La reacción de oxidación-reducción que se produce es:

$$Sn + HNO_3 \rightarrow NO_2 + SnO_2 + H_2O.$$

Las semirreacciones iónicas que tienen lugar son:

Semirreacción de oxidación: $Sn + 2 H_2O - 4 e^- \rightarrow SnO_2 + 4 H^+$ Semirreacción de reducción: $NO_3^- + 2 H^+ + 1 e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$.

Multiplicando la semirreacción de reducción por 4 y sumándolas, para eliminar los electrones que se han intercambiados, queda la ecuación iónica ajustada:

 $\overline{\text{Sn} + 4 \text{ NO}_3^- + 4 \text{ H}^+} \rightarrow \overline{\text{SnO}_2 + 4 \text{ NO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}}$. Teniendo en cuenta que los 4 H⁺ corresponden al ácido nítrico, y llevando los coeficientes obtenidos a la ecuación molecular, queda ésta $Sn + 4 HNO_3 \rightarrow SnO_2 + 4 NO_2 + 2 H_2O.$ ajustada:

b) La concentración molar de 1 L de disolución de ácido nítrico es:

$$1,33 \frac{g \ disolución}{mL \ disolución} \cdot \frac{1000 \ mL \ disolución}{L \ disolución} \cdot \frac{47,25 \ g \ HNO_3}{100 \ g \ disolución} \cdot \frac{1 \ mol \ HNO_3}{63 \ g \ HNO_3} = 9,98 \ M.$$

Los moles de ácido contenidos en los 20 mL de disolución y los moles de Sn son:

n (HNO₃) = M · V = 9.98 moles · L⁻¹ · 0.020 L = 0.199 moles;

n (Sn) = 59,35 g
$$\cdot \frac{1 \, mol}{118,7 \, g \cdot mol^{-1}} = 0,5$$
 moles de Sn.

El reactivo limitante es el HNO3, luego, al ser la estequiometría de la reacción 4 a 1, es decir, 4 moles de HNO₃ produce 1 mol de SnO₂, dividiendo por 4 los moles de ácido se tienen los moles de SnO₂ que se obtienen, que al multiplicarlos por la masa molar aparecen los gramos de compuesto obtenido.

btienen, que al multiplicarlos por la masa molar aparecen los gramos de compuesto obtenido
$$0,199 \text{ moles } \text{HNO}_3 \cdot \frac{1 \, mol \, SnO_2}{4 \, moles \, \text{HNO}_3} = 0,0498 \, \text{moles } \text{SnO}_2$$
, a los que corresponden la masa:

$$0,0498 \text{ moles SnO}_2 \cdot \frac{150,7 \text{ g SnO}_2}{1 \text{ mol SnO}_2} = 7,5 \text{ g SnO}_2.$$

También puede utilizarse el Sn para determinar la masa de SnO₂ que se obtiene.

Al ser la estequiometría entre el Sn y HNO₃ 1 a 4, y el ácido el reactivo limitante, ello indica que los moles de Sn que reaccionan son la cuarta parte de los moles de HNO₃, es decir, 0,0498 moles, y al producirse 1 mol de SnO₂ por cada mol de Sn que reacciona (estequiometría 1 a 1), la masa de SnO₂ que se obtiene es la anterior.

Resultado: b) 7,5 g SnO₂.

PROBLEMA 3.- El producto de solubilidad (a 298 K) del fluoruro de magnesio es 6,8 · 10⁻⁹. Calcula su solubilidad en mol \cdot L⁻¹ y en g \cdot L⁻¹. **DATOS:** $A_r(F) = 19 u$; $A_r(Mg) = 24,31 u$.

Solución:

La ionización del MgF₂ en disolución acuosa es: $MgF_2 \implies Mg^{2+} + 2F$,

De donde se deduce que la solubilidad de ión F es doble que la del ión
$$Mg^{2+}$$
, siendo la solubilidad de la sal: $P_s = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3 \implies S = \sqrt[3]{\frac{P_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{6,8 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,19 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot L^{-1}$.

Multiplicando por los correspondientes factores de equivalencia se obtiene la solubilidad en las unidades pedidas.

$$1,19 \cdot 10^{-3} \frac{moles}{L} \cdot \frac{62,31 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 7,4 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Resultado: $1{,}19 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot L^{-1}$; $7{,}4 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot L^{-1}$.

OPCIÓN B:

PROBLEMA 1.- Sea el equilibrio a 700° C: $2 \text{ SO}_2(g) + O_2(g) \implies 2 \text{ SO}_3(g)$. En un recipiente de 2 litros se encuentra una mezcla gaseosa en equilibrio con la siguiente composición: 0,7 moles de SO₂, 0,48 moles de O₂ y 0,9 moles de SO₃. Calcula:

- a) La presión total de la mezcla y las presiones parciales de cada gas en el equilibrio.
- b) Las constantes Kc y Kp a 700°C.
- c) El valor del cociente de reacción cuando se reduce el volumen del recipiente a la mitad e indica en qué sentido se desplaza el equilibrio.

DATOS: R = 0.082 atm · L·mol⁻¹·.K⁻¹.

Solución:

a) Al conocerse los moles de cada especie en el equilibrio, la presión total de la mezcla es:

$$P_{t} = \frac{n_{t} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2,08 \ moles \cdot 0,082 \ atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 973 \ K}{2 \ L} = 82,98 \ atm'.$$

La fracción molar de cada especie en el equilibrio es:

$$\chi (SO_2) = \frac{0.7}{2.08} = 0.34;$$
 $\chi (O_2) = \frac{0.48}{2.08} = 0.23;$ $\chi (SO_3) = \frac{0.9}{2.08} = 0.43,$ y la presión

 $\begin{array}{l} \text{parcial de cada gas en el equilibrio es: } P_p \left(SO_2 \right) = \chi \left(SO_2 \right) \cdot P_t = 0.34 \cdot 82.98 \text{ atm} = 28.21 \text{ atm;} \\ P_p \left(O_2 \right) = \chi \left(O_2 \right) \cdot P_t = 0.23 \cdot 82.98 \text{ atm} = 19.1 \text{ atm;} \\ P_p \left(SO_3 \right) = \chi \left(SO_3 \right) \cdot P_t = 0.43 \cdot 82.98 \text{ atm} = 35.7 \text{ atm.} \\ \end{array}$

b) Llevando las presiones parciales a la constante de equilibrio K_p y operando, se obtiene su

valor:
$$K_p = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{SO_2}^2 \cdot P_{O_2}} = \frac{35.7^2}{28.21^2 \cdot 19.1} = 8.38 \cdot 10^{-2}.$$

De la relación entre las constantes de equilibrio se obtiene el valor de K_c:

$$\begin{split} &K_c=K_p\cdot(R\cdot T)^{-\Delta n}, \text{ donde } \Delta n=\text{moles de productos}-\text{moles de reactivos}=2-3=-1, \text{ luego}, \\ &K_c=8,38\cdot 10^{-2}\cdot(0,082\cdot 973)^1=6,68. \end{split}$$

c) Si se reduce el volumen a la mitad, por haber elevado la presión, aumenta la concentración molar de los gases, es decir, crece el número de moléculas por unidad de volumen, a lo que el equilibrio responde haciendo reaccionar moléculas de reactivos, SO₂ y O₂, para producir moléculas de productos, SO₃, y disminuir el número de moléculas por unidad de volumen. Luego, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que aparece un menor número de moles gaseosos, hacia la derecha.

En efecto, la concentración de cada gas en el equilibrio, al ser el volumen 1 L, sería ahora:

 $[SO_2] = 0.7 \text{ M};$ $[O_2] = 0.48 \text{ M};$ $[SO_3] = 0.9 \text{ M}.$ Y llevando estos valores a la expresión del cociente

de reacción se tiene:
$$Q_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \cdot [O_2]} = \frac{0.9^2}{0.7^2 \cdot 0.48} = 3,44.$$

Al ser $Q_c < K_c$, ello indica que el sistema no se encuentra en equilibrio, y para alcanzarlo, Q_c ha de incrementar su valor haciendo crecer el numerador, lo que pone de manifiesto que, en efecto, hay un desplazamiento del equilibrio hacia la derecha.

Resultado: a) $P_t = 82,98$ atm; P_p (SO₂) = 28,21 atm; P_p (O₂) = 19,1 atm; P_p (SO₃) = 35,7 atm; b) $K_p = 8,38 \cdot 10^{-2}$; $K_c = 6,68$; c) $Q_c = 3,44$, a la derecha.

PROBLEMA 2.- Se disuelven 0,94 g de ácido nitroso (dioxonitrato (III) de hidrógeno) en agua suficiente para obtener 0,2 L de disolución. Calcula:

- a) El grado de ionización del ácido nitroso.
- b) El pH y el pOH de la disolución.
- c) Los moles de ácido clorhídrico que deben disolverse en agua para obtener 250 mL de una disolución que tenga el mismo pH que la disolución anterior.

DATOS: K_a (HNO₂) = $5 \cdot 10^{-4}$; A_r (N) = 14 u; A_r (O) = 16 u; A_r (H) = 1 u.

Solución:

a) Los moles de ácido que se disuelven son:

n (HNO₂) =
$$\frac{gramos}{masa\ molar} = \frac{0.94\ g}{47\ g \cdot mol}^{-1} = 0.02$$
 moles, que proporcionan a la disolución la

concentración:
$$M = \frac{moles}{Volumen} = \frac{0,02 \ moles}{0,2 \ L} = 0,1 \ M.$$

La concentración inicial y en el equilibrio de las distintas especies, siendo α (el tanto por uno) el grado de disociación, es:

y llevando estos valores a la constante ácida del HN_2 , despreciando α frente a 1 en el denominador y operando, se tiene para α el valor:

$$K_b = \frac{[NO_2^-] \cdot [H_3O^+]}{[HNO_2]} \implies 5 \cdot 10^{-4} = \frac{0.1^2 \cdot \alpha^2}{0.1 \cdot (1-\alpha)} \implies \alpha = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-4}}{0.1}} = 7.1 \cdot 10^{-2}$$
, que en tanto

por ciento es $\alpha = 7,1 \%$.

b) La concentración de iones oxonios, H_3O^+ , es: $[H_3O^+] = 0.1 \cdot 7.1 \cdot 10^{-2} = 7.1 \cdot 10^{-3}$ M, a la que correspondiendo un pH: $pH = -\log [H_3O^+] = -\log 7.1 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 7.1 = 3 - 0.85 = 2.15$.

De la expresión pH + pOH = 14 se obtiene el valor del pOH de la disolución:

$$pOH = 14 - pH = 14 - 2,15 = 11,85.$$

c) El ácido clorhídrico es muy fuerte y en disolución se encuentra totalmente ionizado. Si el pH es el de la anterior disolución, la concentración de iones oxonios es $[H_3O^+] = 7,1 \cdot 10^{-3}$ M, que es la concentración de la disolución del ácido HCl, luego, despejando los moles de la definición de molaridad

se obtiene su valor:
$$M = \frac{moles}{Volumen}$$
 \Rightarrow moles = $M \cdot V = 7,1 \cdot 10^{-3}$ moles $\cdot L^{-1} \cdot 0,25 = 1,78 \cdot 10^{-3}$ moles.

Resultado: a)
$$\alpha = 7.1$$
 %; b) pH = 2,15; pOH = 11,85; c) 1,78 · 10⁻³ moles HCl.

CUESTIÓN 2.- Sea la pila cuya notación es Fe/Fe³⁺//Ag⁺/Ag. Indica razonadamente:

- a) Cuales son las especies oxidante y reductora.
- b) Cual es el electrodo con mayor potencial estándar de reducción.

Solución:

a) Especie oxidante es la que provoca la oxidación de otra reduciéndose ella, mientras que especie reductora es la que provoca la reducción de otra oxidándose ella.

En la pila, la especie reducida, el Fe, es la especie reductora al oxidarse a Fe³⁺, y la especie oxidada, el Ag⁺, es la especie oxidante por reducirse a Ag.

b) El electrodo con mayor potencial estándar de reducción (más positivo) es el de plata, Ag⁺/Ag, pues en la pila es el que actúa de cátodo.