

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- En un recipiente de 3 litros se introducen 2 moles de yodo gaseoso y 2 moles de hidrógeno gaseoso y se calienta a 500° C hasta alcanzar el equilibrio: $I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$

En el equilibrio, la fracción molar del yoduro de hidrógeno es 0,6. Calcula:

- Las concentraciones de todos los compuestos en equilibrio.
- Los valores de K_c y K_p .
- La presión total en el recipiente cuando se alcanza el equilibrio.

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

Solución:

a) Los moles de cada sustancia antes y en el equilibrio son, suponiendo que de I_2 e H_2 reaccionan “x” moles:



Si en el equilibrio la fracción molar del producto es 0,6 siendo 4 los moles totales, el valor de x

es: $\chi_{HI} = \frac{2 \cdot x}{4} = 0,6 \Rightarrow x = 1,2$ moles, correspondiendo al yodo e hidrógeno en el equilibrio 0,8 moles,

y sus concentraciones son: $[I_2] = [H_2] = \frac{0,8 \text{ moles}}{3 L} = 0,27 \text{ M}$; $[HI] = \frac{1,2 \text{ moles}}{3 L} = 0,4 \text{ M}$.

Llevando estos valores a la constante de equilibrio K_c se obtiene su valor:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{0,4^2 \text{ M}^2}{0,27 \cdot 0,27 \text{ M}^2} = 2,19, \text{ y de la relación entre } K_c \text{ y } K_p \text{ se obtiene el valor de}$$

ésta: $K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n} \Rightarrow K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, y como $\Delta n = 2 - 2 = 0$, resulta que $(R \cdot T)^0 = 1$, por lo que, el valor de K_p es el mismo de K_c , es decir, $K_p = 2,19$.

c) Despejando la presión en la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo las variables por sus valores y operando se tiene el valor:

$$P_t = \frac{n_t \cdot R \cdot T}{V} = \frac{4 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 773 \text{ K}}{3 L} = 84,51 \text{ atm}.$$

Resultado: a) $[I_2] = [H_2] = 0,27 \text{ M}$; $[HI] = 0,4 \text{ M}$; b) $K_c = K_p = 2,19$; c) $P_t = 84,51 \text{ atm}$.

PROBLEMA 2.- El sulfuro de hidrógeno reduce el ácido nítrico (trioxonitrato (V) de hidrógeno), obteniéndose en la reacción azufre elemental (S), monóxido de nitrógeno y agua.

a) Ajusta la ecuación iónica y la molecular por el método del ion-electrón.

b) Calcula el volumen de monóxido de nitrógeno medido a 25°C y 1 atm que se obtiene en la reacción de 3 g de sulfuro de hidrógeno y 150 mL de una disolución 0,1 M de ácido nítrico.

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$; $A_r(S) = 32 \text{ u}$; $A_r(H) = 1 \text{ u}$.

Solución:

a) La reacción molecular es: $HNO_3 + H_2S \rightarrow S + NO_2 + H_2O$.

De la reacción se desprende que el ácido nítrico, HNO_3 , se reduce a NO , mientras que el sulfuro de hidrógeno, H_2S , se oxida a azufre elemental. Las semirreacciones de oxido-reducción son:

Semirreacción de oxidación: $S^{2-} - 2 e^- \rightarrow S$

Semirreacción de reducción: $NO_3^- + 4 H^+ + 3 e^- \rightarrow NO + 2 H_2O$

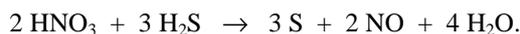
Para ajustar los electrones que se intercambian, se multiplica la semirreacción de oxidación por 3 y la de reducción por 2, se suman para eliminarlos y aparece como resultado la ecuación iónica ajustada:

$$3 S^{2-} - 6 e^- \rightarrow 3 S.$$

$$2 NO_3^- + 8 H^+ + 6 e^- \rightarrow 2 NO + 4 H_2O$$

$$2 NO_3^- + 3 S^{2-} + 8 H^+ \rightarrow 2 NO + 3 S + 4 H_2O.$$

Sustituyendo los coeficientes obtenidos en la ecuación molecular, teniendo presente que los 8 protones pertenecen 2 al ácido nítrico y 6 al sulfuro de hidrógeno, se tiene la ecuación molecular ajustada:



b) La estequiometría de la ecuación indica que 3 moles de sulfuro de hidrógeno reaccionan con 2 moles de ácido nítrico para producir 2 moles de óxido nítrico. Determinando los moles de sulfuro de hidrógeno y de ácido nítrico, se conocerá, si lo hay, el reactivo limitante y de aquí los moles que se forman de óxido nítrico, y de ellos su volumen. Los moles de H_2S que se oxidan son:

$$n = \frac{a \text{ gramos}}{M(\text{H}_2\text{S})} = \frac{3 \text{ g}}{34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,088 \text{ moles, y los de ácido nítrico que se emplean son:}$$

$$n'(\text{HNO}_3) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,15 \text{ L} = 0,015 \text{ moles.}$$

Es obvio que el ácido nítrico es el reactivo limitante y se van a obtener los mismos moles de óxido nítrico, es decir, 0,015 moles, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales después de despejar el volumen, sustituir las demás variables por sus valores y operar, sale el valor:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,015 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 0,367 \text{ L} = 367 \text{ mL.}$$

Resultado: b) V = 367 mL.

CUESTIÓN 1.- Razona cuál de las siguientes afirmaciones es cierta:

a) Una reacción exotérmica con variación de entropía positiva es espontánea a cualquier temperatura.

b) Cuando en una reacción $\Delta S > 0$, se puede afirmar definitivamente que el proceso es espontáneo.

Solución:

a) Verdadera. En este supuesto al ser la variación de entalpía negativa y la variación de entropía positiva, siempre se cumple que al ser ambos sumandos negativos, su suma hace que la variación de energía libre de Gibbs sea siempre menor que cero, $\Delta G < 0$. En efecto, la expresión que determina el valor de la energía libre es $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ y en este caso se cumple $\Delta G = -\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$ sea cual sea el valor de T.

b) Falsa. Eso solo ocurre en el supuesto anterior, pero para que una reacción sea espontánea en el caso de que su $\Delta S > 0$, va a depender de que la variación de entalpía sea positiva (reacción endotérmica) y del valor de la temperatura, es decir, en este supuesto, la reacción es espontánea solo si la temperatura es elevada, pues en estas condiciones se cumple que el valor absoluto de la variación de entalpía, $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$, y ello hace que $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$.

OPCIÓN B:

PROBLEMA 1.- El ácido acetilsalicílico es el principio activo empleado en el medicamento aspirina. Se trata de un ácido monoprótico débil cuya constante de acidez vale $3,27 \cdot 10^{-4}$ y que, a efectos del equilibrio, se puede representar como AH. Si en la disolución obtenida al disolver una pastilla de 500 mg de ácido acetilsalicílico en 200 mL de agua, el ácido se encuentra ionizado en un 14%, calcula:

a) La concentración inicial del ácido en la disolución.

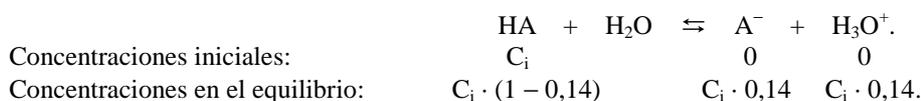
b) El pH de la misma.

c) La masa molecular del ácido acetilsalicílico. ($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$)

Solución:

$$M(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4) = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) Llamando C_i a la concentración inicial de la disolución, la concentración de cada especie al inicio y en el equilibrio es:



Llevando estas concentraciones en el equilibrio a la constante ácida y operando se halla el valor de C_i :

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \Rightarrow 3,27 \cdot 10^{-4} = \frac{0,14^2 \cdot C_i}{C_i \cdot 0,86} \Rightarrow C_i = \frac{3,27 \cdot 10^{-4} \cdot 0,86}{0,14^2} = 1,43 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$$

b) La concentración de iones oxonios es: $[H_3O^+] = 1,43 \cdot 10^{-2} \cdot 0,14 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, siendo el pH de la disolución: $\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log (1,43 \cdot 10^{-3}) = 3 - \log 1,43 = 3 - 0,16 = 2,84$.

c) Los moles de ácido en la disolución son: $n(\text{ácido}) = M \cdot V = 1,43 \cdot 10^{-2} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,2 \text{ L} = 2,86 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$ que corresponden a la masa de 500 mg de ácido disueltos, siendo su masa molar:

$$\text{masa molar (M)} = \frac{\text{gramos}}{\text{moles}} = \frac{0,5 \text{ g}}{2,86 \cdot 10^{-3} \text{ moles}} = 174,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Resultado: a) $[C_9H_8O_4] = 1,43 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; b) $\text{pH} = 2,84$; c) $174,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

PROBLEMA 2.- Dada la reacción: $\text{Fe (s)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightarrow \text{FeO (s)} + \text{H}_2 \text{(g)}$.

a) Calcula la variación de entalpía estándar de la reacción y dibuja el diagrama entálpico.

b) Justifica la espontaneidad o no de la reacción a 25°C.

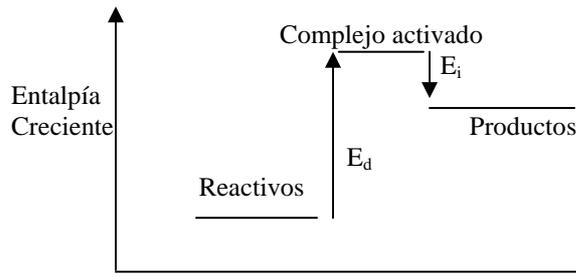
c) Calcula el calor desprendido si se oxidan 10 g de hierro mediante la reacción anterior.

DATOS: $A_r(\text{Fe}) = 55,9 \text{ u}$; $\Delta H_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$: $\text{H}_2\text{O (g)} = -241,8$; $\text{FeO (s)} = -267$; $S^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$: $\text{FeO (s)} = 60,75$; $\text{H}_2\text{O (g)} = 188,7$; $\text{Fe (s)} = 27,28$; $\text{H}_2 \text{(g)} = 130,6$

Solución:

a) Sabiendo que los elementos simples no tienen entalpía estándar, la entalpía de la reacción es:

$$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = \Delta H_f^\circ (\text{FeO}) - \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) = [-267 + 241,8] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -25,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$



b) Para que la reacción sea espontánea ha de cumplirse que $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S > 0$, y si se conoce la variación de entalpía ha de determinarse el valor de la variación de entropía, cuyo valor es:

$$\Delta S^\circ = \sum n \cdot \Delta S^\circ \text{ productos} - \sum m \cdot \Delta S^\circ \text{ reactivos} = (60,75 + 130,6 - 27,28 - 188,7) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -24,63 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \text{ luego, } \Delta G^\circ = -25,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot (-24,63 \cdot 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -17,86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Por ser la variación de energía libre de Gibbs negativa la reacción es espontánea.

b) Los moles de hierro que se oxidan son: $n(\text{Fe}) = \frac{a \text{ gramos}}{M(\text{Fe})} = \frac{10 \text{ g}}{55,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,18 \text{ moles}$, que multiplicándolos por la relación energía desprendida-mol de Fe (s), se obtienen los kJ de calor que se desprenden en la reacción anterior: $0,18 \text{ moles Fe (s)} \cdot \frac{-25,2 \text{ kJ}}{1 \text{ mol Fe}} = -4,5 \text{ kJ}$, que al ser negativo significa que el calor es desprendido.

Resultado: b) $Q = -4,5 \text{ kJ}$.

CUESTIÓN 1.- La siguiente reacción es espontánea en condiciones estándar: $\text{Zn} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$. Indica razonadamente cuál de los electrodos (Zn^{2+}/Zn o Cl_2/Cl^-) tiene mayor potencial de reducción estándar y la notación de la pila correspondiente a la reacción anterior.

Solución:

Si la reacción es espontánea el potencial de la misma ha de ser positivo y, al ser el Zn metálico la especie que se oxida y el cloro molecular el que se reduce, ello pone de manifiesto que el potencial de la pila que corresponde a la reacción es positivo, y como $E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}}$, y además siempre se cumple que la especie reducida del par con potencial estándar de reducción más negativo o menos positivo siempre reduce a la especie oxidada del par con potencial estándar de reducción más positivo o menos negativo, se llega a la conclusión de que el electrodo con mayor potencial estándar de reducción es el Cl_2/Cl^- . La notación de la pila es: $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} // \text{Cl}^- / \text{Cl}_2$.