

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Una aleación de Zn y Al de 57 g de masa se trata con HCl produciendo H₂, AlCl₃ y ZnCl₂. Teniendo en cuenta que se obtienen 2 moles de H₂:

- Calcula la composición, en tanto por ciento, de la aleación.
- ¿Qué volumen ocupará esa cantidad de H₂ en condiciones normales?

Solución:

a) Las reacciones de cada elemento con el ácido clorhídrico son:



Siendo “x” los gramos de cinc (Zn) e “y” los gramos de aluminio, los gramos de hidrógeno que se obtiene son:

$$x \text{ g Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,4 \text{ g Zn}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol Zn}} \cdot \frac{2 \text{ g H}_2}{1 \text{ mol H}_2} = 0,031 \cdot x \text{ g H}_2.$$

$$y \text{ g Al} \cdot \frac{1 \text{ mol Al}}{27 \text{ g Al}} \cdot \frac{1,5 \text{ moles H}_2}{1 \text{ mol Al}} \cdot \frac{2 \text{ g H}_2}{1 \text{ mol H}_2} = 0,11 \text{ g H}_2.$$

$$\text{La masa total de H}_2 \text{ obtenida en la reacción de la aleación es: } 2 \text{ moles H}_2 \cdot \frac{2 \text{ g H}_2}{1 \text{ mol H}_2} = 4 \text{ g.}$$

La suma de los gramos cinc y aluminio se igualan a los gramos de aleación, y los gramos de hidrógeno de cada reacción se suman y se iguala a los gramos obtenidos, apareciendo un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas:

$$\text{Gramos totales de Zn más Al:} \quad x + y = 57$$

$$\text{Gramos totales de H}_2: \quad 0,031 \cdot x + 0,11 \cdot y = 4$$

Para resolver el sistema por el método de reducción, se multiplica la primera ecuación por 0,11, se cambia de signo a la segunda y se suman, resultando:

$$0,11 \cdot x + 0,11 \cdot y = 0,11 \cdot 57 = 6,27$$

$$- 0,031 \cdot x - 0,11 \cdot y = -4$$

$$0,079 \cdot x = 2,27 \Rightarrow x = \frac{2,27}{0,079} = 28,73 \text{ g Zn}, \quad y = 57 - 28,73 = 28,27 \text{ g Al.}$$

El tanto por ciento de cada uno de los elementos en la aleación es:

$$\text{Zn} = \frac{28,73}{57} \cdot 100 = 50,4 \%; \quad \text{Al} = \frac{28,27}{57} \cdot 100 = 49,6 \%.$$

b) En condiciones normales (25 °C y 1 atm), el volumen ocupado por los dos moles de hidrógeno es $2 \cdot 22,4 = 44,8 \text{ L}$.

Resultado: a) Zn = 50,4 %; Al = 49,6 %; b) V = 44,8 L.

PROBLEMA 2.- El aluminio es un agente eficiente para la reducción de óxidos metálicos. Un ejemplo de ello es la reducción de óxido de hierro (III) a hierro metálico según la reacción:

$\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 2 \text{Al} (\text{s}) \rightarrow 2 \text{Fe} (\text{s}) + \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s})$. Calcula:

- El calor desprendido en la reducción de 100 g de óxido de hierro (III) a 298 K.
- La variación de la energía de Gibbs a 298 K.
- ¿Es espontánea la reacción a esa temperatura? ¿Es espontánea la reacción a cualquier temperatura?

DATOS: ΔH_f° en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: $\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s}) = -821,37$; $\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s}) = -1.668,24$; S° en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$: $\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s}) = 90$; $\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s}) = 51$; $\text{Al} (\text{s}) = 28,3$; $\text{Fe} (\text{s}) = 27,2$.

Solución:

a) La entalpía de reacción se obtiene de la expresión: $\Delta H_r^\circ = \sum n \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}$. Recordando que los elementos simples no tienen entalpía estándar de formación, sustituyendo valores y operando se obtiene la entalpía estándar de la reacción:

$$\Delta H_r^\circ = -1668,24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-821,37) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -846,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) La energía libre de Gibbs se halla de la expresión: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$, necesitando conocer la variación de entropía para su cálculo. La entropía se obtiene de la expresión:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= \sum n \cdot \Delta S^\circ_{\text{productos}} - \sum m \cdot \Delta S^\circ_{\text{reactivos}} = \\ &= 51 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + 2 \cdot 27,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 90 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 2 \cdot 28,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -41,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

Luego: $\Delta G^\circ = -846,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot (-41,2 \cdot 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -834,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$

c) Por ser tanto la entalpía como la entropía negativas, para que la variación de energía libre de Gibbs sea negativa ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$) el valor absoluto de la entalpía ha de ser mayor que el valor absoluto del producto de la temperatura por la entropía, es decir, $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$, y esto sólo es posible para temperaturas bajas, condición para la que la reacción sea espontánea, mientras que para temperaturas altas, el producto $|T \cdot \Delta S| > |\Delta H|$ y para estos valores de temperatura $\Delta G > 0$ y la reacción no es espontánea, lo que indica que la reacción no es espontánea a cualquier temperatura.

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ = -846,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $\Delta G^\circ = -834,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; c) Si; No.

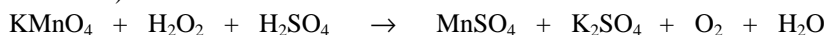
PROBLEMA 3.- El agua oxigenada (H_2O_2) reacciona con una disolución acuosa de permanganato de potasio, (KMnO_4), acidificada con ácido sulfúrico, (H_2SO_4), para dar oxígeno molecular, sulfato de potasio, (K_2SO_4), sulfato de manganeso (II), (MnSO_4) y agua.

a) Ajusta la reacción molecular por el método del ión-electrón.

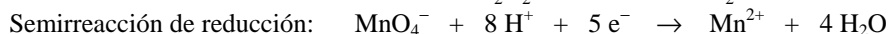
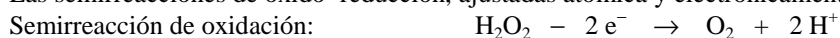
b) Calcula los gramos de oxígeno que se producen cuando se hacen reaccionar 5 g de agua oxigenada con 2 g de permanganato de potasio.

Solución:

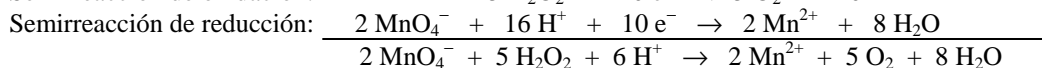
a) La ecuación molecular de la reacción es:



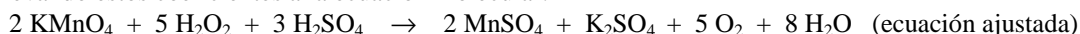
Las semirreacciones de oxidación-reducción, ajustadas atómica y electrónicamente son:



Sumando ambas semirreacciones, después de multiplicar la primera por 5 y la segunda por 2, para eliminar los electrones ganados y perdidos por el permanganato y el agua oxigenada, aparece la ecuación iónica ajustada:



y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular:



b) Multiplicando los gramos de KMnO_4 y H_2O_2 por sus factores de conversión se calculan sus moles, de sus relaciones molares se determina el reactivo limitante y de la relación molar de este con el oxígeno se hallan los moles que se obtienen y de ellos su masa.

$$\text{Moles de } \text{KMnO}_4: n = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{2 \text{ g } \text{KMnO}_4}{158 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,01266 \text{ moles};$$

$$\text{Moles de } \text{H}_2\text{O}_2: n' = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{5 \text{ g } \text{H}_2\text{O}_2}{34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,147 \text{ moles};$$

La estequiometría indica que 2 moles de KMnO_4 reaccionan con 5 moles de H_2O_2 , por lo que el reactivo limitante es el permanganato de potasio. En efecto, los moles de permanganato reaccionan con $\frac{0,01266 \text{ moles } \text{KMnO}_4 \cdot 5 \text{ moles } \cdot \text{H}_2\text{O}_2}{2 \text{ moles } \text{KMnO}_4} = 0,03165$ moles de agua oxigenada, quedando el resto en

exceso. Luego, como la estequiometría de la reacción indica que 2 moles de KMnO_4 producen 5 moles de O_2 , los 0,01266 moles de permanganato, multiplicados por la relación molar permanganato-oxígeno y por la relación gramos oxígeno-mol, producirán:

$$0,01266 \text{ moles } \text{KMnO}_4 \cdot \frac{5 \text{ moles } \text{O}_2}{2 \text{ moles } \text{KMnO}_4} \cdot \frac{32 \text{ g } \text{O}_2}{1 \text{ mol } \text{O}_2} = 1,013 \text{ g de } \text{O}_2.$$

Resultado: b) 1,013 g O₂.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 2.- Contesta razonadamente:

- a) ¿Puede ser espontánea una reacción endotérmica? ¿En qué condiciones?
b) Ordena, de menor a mayor, según su entropía: 1 g de hielo, 1 g de vapor de agua, 1 g de agua líquida.

Solución:

a) Una reacción endotérmica es espontánea si su variación de entropía es positiva ($\Delta S > 0$), lo que ocurre a temperatura elevada. En efecto, de la expresión que determina la variación de energía libre de Gibbs, $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, el valor de $T \cdot \Delta S$, para temperatura elevada, es superior al valor de ΔH , por lo que resulta para ΔG un valor negativo, condición de espontaneidad para una reacción química.

b) La entropía mide el grado de desorden molecular de un sistema, es decir, la entropía aumenta con el desorden del sistema y disminuye con el orden del mismo. Luego, como en el agua líquida sus moléculas se encuentran ordenadas, es menor el valor de su entropía, siendo muy superior su valor cuando las moléculas se encuentran más libres, en estado gaseoso, siendo el orden creciente del valor de su entropía el siguiente: $S(1 \text{ g hielo}) < S(1 \text{ g agua líquida}) < S(1 \text{ g vapor agua})$.

PROBLEMA 1.- Se dispone de 50 ml de una disolución de HCl = 0,5 M.

- a) ¿Cuál es su pH?
b) Si a los 50 mL de la disolución anterior se añade agua hasta un volumen de 500 mL, ¿cuál será el nuevo pH?
c) Describe el procedimiento a seguir y el material necesario para preparar la disolución del apartado b).

Solución:

a) Al ser el HCl un ácido muy fuerte se encuentra totalmente disociado, siendo la concentración de los iones H_3O^+ 0,5 M, por lo que el pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 5 \cdot 10^{-1} = 1 - \log 5 = 1 - 0,7 = 0,3.$$

b) Si a la disolución anterior se añade agua se diluye, disminuyendo su concentración, por lo que el pH será superior (menos ácido). Para determinarlo se halla la nueva concentración de la disolución, que por la misma razón anterior, será la misma que la del ión H_3O^+ .

Para obtener la nueva concentración se calculan primero los moles de HCl en la primitiva, y a partir de ellos, la concentración de la nueva. Los moles de HCl en la disolución original es:

$$N = M \cdot V = 0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,025 \text{ moles, que por encontrarse disueltos en 500 mL de}$$

disolución, proporciona la concentración: $M = \frac{\text{moles soluto}}{\text{litros disolución}} = \frac{n}{V} = \frac{0,025 \text{ moles}}{0,5 \text{ L}} = 0,05 \text{ M}$, que es

también la concentración de H_3O^+ , correspondiéndole un pH:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 5 \cdot 10^{-2} = 2 - \log 5 = 2 - 0,7 = 1,3.$$

El apartado c), por ser descriptivo lo dejo para que lo resuelvas.

Resultado: a) pH = 0,3; b) pH = 1,3.

PROBLEMA 2.- A 1 L de disolución de nitrato de plata, AgNO_3 , de concentración $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) se le añade, gota a gota, una disolución 0,001 M de cloruro de sodio. Cuando se han añadido $1,8 \text{ cm}^3$ de esta disolución, comienza a precipitar un compuesto. Considera que los volúmenes son aditivos.

- a) Escribe la reacción que tiene lugar y especifica el compuesto que ha precipitado.
b) Calcula la constante del producto de solubilidad del compuesto que ha precipitado.

Solución:

a) La reacción que se produce al mezclar ambas disoluciones acuosas es:
 $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl (s)} + \text{NaNO}_3$, que como puede apreciarse se produce mol a mol, siendo el compuesto cloruro de plata el que precipita.

b) Primero se determinan los moles de sal, completamente ioniza (NaCl) contenidos en los $1,8 \text{ cm}^3$ de disolución acuosa $0,001 \text{ M}$, y los moles de AgNO_3 contenidos en el 1 L de disolución acuosa $0,0001 \text{ M}$.

$$n(\text{NaCl}) = M \cdot V = 0,001 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ moles};$$

$$n(\text{AgNO}_3) = M \cdot V = 0,0001 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 1 \text{ L} = 10^{-4} \text{ moles}.$$

El volumen total de la mezcla de disoluciones en el inicio de la precipitación es $V_t = 1,0018 \text{ L}$, siendo la concentración de los iones Ag^+ y Cl^- las siguientes:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{\text{moles}}{V} = \frac{1,8 \cdot 10^{-6} \text{ moles}}{1,0018 \text{ L}} = 1,79 \cdot 10^{-6} \text{ M}; \quad [\text{Ag}^+] = \frac{\text{moles}}{V} = \frac{10^{-4} \text{ moles}}{1,0018 \text{ L}} = 9,98 \cdot 10^{-5} \text{ M}.$$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,79 \cdot 10^{-6} \cdot 9,98 \cdot 10^{-5} = 1,786 \cdot 10^{-10}.$$

Resultado: a) AgCl; b) $K_{ps} = 1,786 \cdot 10^{-10}$.