

BLOQUE A

PROBLEMA 1B.- Considera la reacción de descomposición del trióxido de azufre, SO_3 (g), en dióxido de azufre, SO_2 (g), y oxígeno molecular:

- Calcula la variación de entalpía de la reacción indicando si ésta absorbe o cede calor.
- Si la variación de entropía de la reacción (por mol de SO_3 descompuesto) vale $94,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, predi si la reacción es espontánea a 25°C y 1 atm de presión.
- Calcula la temperatura a la cual $\Delta G^\circ = 0$.

DATOS: $\Delta H_f^\circ [\text{SO}_3 (\text{g})] = -395,18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{SO}_2 (\text{g})] = -296,06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

a) La reacción de descomposición del SO_3 es: $\text{SO}_3 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g})$.

La entalpía de la reacción se obtiene de la expresión: $\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}$.

Recordando que los elementos libres tienen de entalpía de formación el valor 0, la entalpía de la reacción es: $\Delta H_r^\circ = -296,06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-395,18) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 99,12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, que por ser positivo pone de manifiesto que la reacción absorbe calor.

b) Una reacción es espontánea si $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$. Al ser, tanto ΔH como ΔS positivos, la expresión anterior sólo es menor que cero si el minuendo, ΔH , es mayor que el sustraendo, $T \cdot \Delta S$, pero para los valores que se tienen de ΔH y $T \cdot \Delta S$, se cumple que $\Delta G > 0$, por lo que la reacción no es espontánea. En efecto: $\Delta G = 99,12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 94,8 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 70,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, muy superior a 0.

c) Si $\Delta G = 0$, $\Delta H = T \cdot \Delta S$, y despejando T, sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando se obtiene la temperatura para la que se cumple la condición pedida:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{99,12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{94,8 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 1.045,57 \text{ K} = 772,57^\circ\text{C}.$$

BLOQUE A

PROBLEMA 3.- El dicromato de potasio en disolución acuosa, acidificada con ácido clorhídrico, reacciona con el cloruro de hierro (II) según la siguiente reacción (no ajustada):



En un recipiente adecuado se colocan 3,172 g de FeCl_2 , 80 mL de disolución 0,06 M de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, y se añade ácido clorhídrico en cantidad suficiente para que tenga lugar la reacción:

- Escribe la ecuación ajustada de esta reacción.
- Calcula la masa (en gramos) de cloruro de hierro (III) que se obtendrá.

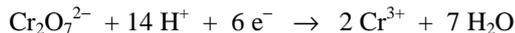
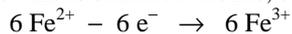
DATOS: $A_r (\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $A_r (\text{Fe}) = 55,9 \text{ u}$.

Solución:

a) Semirreacción de oxidación: $\text{Fe}^{2+} - 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$

Semirreacción de reducción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 6 para igualar los electrones intercambiados y sumando ambas semirreacciones, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{Fe}^{2+} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{Fe}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$$

Sustituyendo las especies iónicas por los compuestos correspondientes, los 14H^+ por 14HCl , y completando en el segundo miembro con la sal que falta, se obtiene la ecuación molecular ajustada:



b) Los moles de FeCl_2 y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, que se emplean para iniciar la reacción son:

$$n (\text{FeCl}_2): \frac{3,172 \text{ g } \text{FeCl}_2}{126,9 \text{ g } \text{FeCl}_2} = 0,025 \text{ moles};$$

$$n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7): n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M \cdot V = 0,06 \text{ moles} \cdot \cancel{\text{L}^{-1}} \cdot 0,080\cancel{\text{L}} = 0,0048 \text{ moles.}$$

Al desconocer si la reacción se realiza completamente, se inicia el estudio de los moles de FeCl_2 y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ que reaccionan.

Por transcurrir la reacción consumiéndose 6 moles de FeCl_3 por mol de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, los moles de FeCl_2 que reaccionan son $0,0048 \text{ moles } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \frac{6 \text{ moles } \text{FeCl}_2}{1 \text{ mol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,0288 \text{ moles } \text{FeCl}_2$, lo que indica,

puesto que estos moles son superiores de los que se parten, que no se consumen todos los moles de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y si todos los moles de FeCl_2 , por lo que, se formarán los mismos moles de FeCl_3 que los que se consumen de FeCl_2 , es decir, 0,0288 moles de FeCl_3 , a los que corresponden una masa de:

$$0,0288 \text{ moles } \text{FeCl}_3 \cdot \frac{162,4 \text{ g } \text{FeCl}_3}{1 \text{ mol } \text{FeCl}_3} = 4,68 \text{ g de } \text{FeCl}_3.$$

BLOQUE B

CUESTIÓN 1B.- Se ha comprobado que la reacción $A + B \rightarrow \text{productos}$, es de primer orden respecto de A y de B. Cuando la concentración de A es $0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$ y la de B $0,8 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$, la velocidad de reacción es de $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Calcula:

- El valor de la constante de velocidad de la reacción.
- La velocidad de la reacción cuando las concentraciones de A y B son $0,3 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$.

Solución:

a) La expresión de la velocidad de reacción en la que el orden respecto de los reactivos A y B es 1 es: $v = k \cdot [A] \cdot [B]$, y despejando la constante de velocidad k, sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando sale el valor:

$$k = \frac{v}{[A] \cdot [B]} = \frac{5,6 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \cancel{\text{L}^{-1}} \cdot \text{s}^{-1}}{0,2 \text{ moles} \cdot \cancel{\text{L}^{-1}} \cdot 0,8 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ moles}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}.$$

b) Sustituyendo en la expresión de la velocidad de reacción los valores de k y concentraciones se tiene para v:

$$v = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ moles}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,3 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,3 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} = 3,15 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

CUESTIÓN 2.- a) Ordena los siguientes elementos según tamaño creciente de sus átomos, justificando la respuesta: F, Mg, Ne, K, Cl y P.

b) Ordena las siguientes especies químicas de mayor a menor tamaño, justificando la respuesta: Na^+ , F^- , Mg^{2+} , O^{2-} , N^{3-} y Al^{3+} .

DATOS: Z (N) = 7; Z (O) = 8; Z (F) = 9; Z (Ne) = 10; Z (Na) = 11; Z (Mg) = 12; Z (Al) = 13; Z (P) = 15; Z (Cl) = 17; Z (K) = 19.

Solución:

a) El radio atómico es una propiedad periódica que disminuye al avanzar en un período y crece o aumenta al descender en un grupo.

La razón de esta variación se encuentra en que al avanzar en un período, se produce un incremento de la carga nuclear y la ubicación del electrón diferenciador, electrón demás que tiene un átomo de un elemento respecto a otro átomo del elemento anterior, en el mismo nivel energético, lo que se traduce en un aumento de la fuerza atractiva núcleo-electrón y en consecuencia a una disminución del radio atómico.

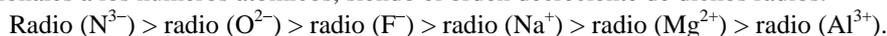
El aumento del radio atómico al bajar en un grupo se debe a que, aunque se va incrementando la carga nuclear, los electrones se van situando en niveles cada vez más alejados del núcleo y, por ello, la fuerza atractiva núcleo-electrón va haciéndose cada vez menor y ello provoca el efecto citado.

Al pertenecer los elementos F y Ne al 2º período, los elementos Mg, P y Cl al período 3º, (un lugar más bajo en los grupos) y el elemento K al 4º período, por las razones expuestas con anterioridad, el orden creciente de los radios atómicos (tamaño) es:

$$\text{radio (Ne)} < \text{radio (F)} < \text{radio (Cl)} < \text{radio (P)} < \text{radio (Mg)} < \text{radio (K)},$$

c) Los iones propuestos pertenecen al segundo período y son isoelectrónicos, es decir, tienen el mismo número de electrones en la corteza, por lo que la fuerza atractiva núcleo-electrones es más intensa

en los iones con mayor carga nuclear, los cuales, sufren una mayor contracción de su volumen o lo que es lo mismo una mayor disminución de su radio iónico, es decir, los radios iónicos son inversamente proporcionales a los números atómicos, siendo el orden decreciente de dichos radios:



CUESTIÓN 4.- Se prepara una pila voltaica formada por electrodos estándar de Sn²⁺/Sn y Pb²⁺/Pb.

a) Escribe la semirreacción que ocurre en cada electrodo, así como la reacción global ajustada.

b) Indica cuál actúa como ánodo y cuál como cátodo y calcula la fuerza electromotriz de la pila.

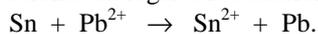
DATOS: E°(Sn²⁺/Sn) = -0,137 V; E°(Pb²⁺/Pb) = -0,125 V.

Solución:

a) En el electrodo de potencial estándar de reducción más negativo, ánodo, la especie reducida se oxida, y en el electrodo de potencial estándar de reducción menos negativo o más positivo, cátodo, la especie oxidada se reduce. Por tanto, las semirreacciones que ocurren en cada electrodo, así como la reacción iónica global es:



Y como en ambos electrodos se intercambian el mismo número de electrones, la suma de las dos semirreacciones da lugar a la ecuación iónica global:



b) Ánodo es el electrodo con potencial estándar de reducción más negativo o menos positivo, el par Sn²⁺/Sn, mientras que como cátodo actúa el electrodo de potencial estándar de reducción más positivo o menos negativo, el par Pb²⁺/Pb.

La fuerza electromotriz de la pila se determina por la expresión: $E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}}$, por lo que sustituyendo los valores conocidos y operando, sale como valor para la fuerza electromotriz de la pila: $E^{\circ}_{\text{pila}} = -0,125 \text{ V} - (-0,137) \text{ V} = 0,012 \text{ V}$.