

## OPCIÓN A

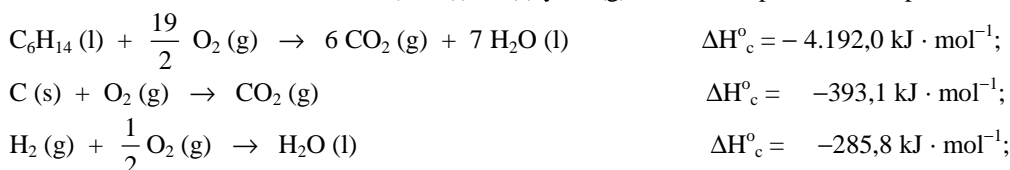
**PROBLEMA 1.- Dadas las entalpías estándar de combustión del hexano líquido,  $C_6H_{14}$  (l), C (s) y  $H_2$  (g), calcula:**

- La entalpía de formación del hexano líquido a 25 °C.
- El número de moles de  $H_2$  (g) consumidos en la formación de cierta cantidad de  $C_6H_{14}$  (l), si en la citada reacción se han liberado 30 kJ.

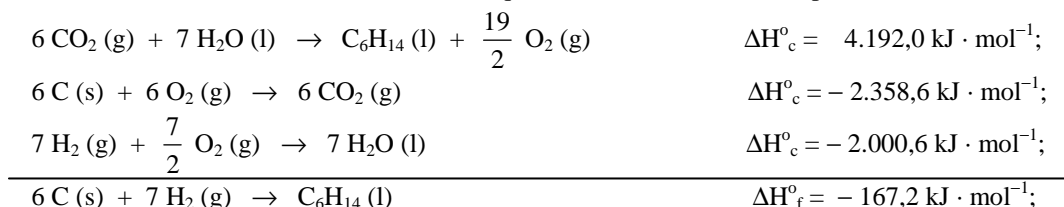
**DATOS:**  $\Delta H_c^\circ$  (kJ · mol<sup>-1</sup>):  $C_6H_{14}$  (l) = - 4.192,0; C (s) = - 393,1;  $H_2$  (g) = - 285,8. El agua siempre es líquida.

Solución:

Las reacciones de combustión del  $C_6H_{14}$  (l), C (s) y  $H_2$  (g), con sus respectivas entalpías son:



Multiplicando la ecuación de combustión del C por 6, la del H por 7, incluida sus entalpías, invirtiendo la ecuación de combustión del  $C_6H_{14}$ , cambiando el signo a su entalpía, y sumándolas, ley de Hess, se obtiene la ecuación de síntesis del hexano líquido con el valor de su entalpía:



b) Si al desprenderse 167,2 kJ se consumen 7 moles de  $H_2$  (g), cuando se desprenden 30 kJ se han consumido:  $30 \text{ kJ} \cdot 7 \text{ moles} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{167,2 \text{ kJ}} = 1,256 \text{ moles}$ .

**Resultado:** a)  $\Delta H_f^\circ = - 167,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; b) 1,256 moles.

**CUESTIÓN 2.- Dada la pila, a 298 K;  $Pt, H_2 (1 \text{ bar}) | H^+ 1 \text{ M} || Cu^{2+} 1 \text{ M} | Cu (s)$ . Indica, razonadamente, si son verdaderas o falsas cada una de las siguientes afirmaciones:**

- El potencias estándar de la pila es  $\Delta E^\circ = + 0,34 \text{ V}$ .
- El electrodo de hidrógeno actúa como cátodo.
- El ión  $Cu^{2+}$  tiene más tendencia a captar electrones que el ión  $H^+$ .
- En la pila, el hidrógeno sufre una oxidación.

Solución:

a) Verdadera. El potencial de una pila se determina restando al potencial estándar del cátodo el del ánodo, es decir,  $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$ , y al ser el potencial estándar de reducción del electrodo de hidrógeno, ánodo, cero y el del cobre, cátodo, 0,34 V se comprueba que:  $E^\circ_{\text{pila}} = 0,34 \text{ V} - 0 \text{ V} = 0,34 \text{ V}$ .

b) Falsa. En toda pila electroquímica, el cátodo es el electrodo cuyo potencial estándar de reducción es el de valor más positivo o menos negativo, y como el potencial estándar de reducción del electrodo de hidrógeno es 0 V, este electrodo actúa de ánodo.

c) Verdadera. Mientras más positivo o menos negativo sea potencial estándar de reducción de un par, mayor es el carácter oxidante de su especie oxidada, es decir, mayor es la tendencia de dicha especie a aceptar electrones, y como el potencial estándar de reducción del par  $H^+/H_2$  es 0 V y el del par  $Cu^{2+}/Cu$  es 0,34 V, se comprende que la especie  $Cu^{2+}$  tenga mayor tendencia a aceptar electrones que la especie  $H^+$ .

d) Verdadera. La semirreacción que se produce en el ánodo es la oxidación del hidrógeno:



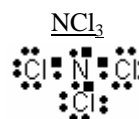
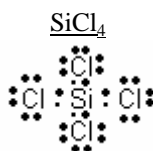
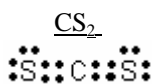
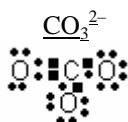
Para la molécula de  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $n = 8 e^- (\text{C}) + 3 \cdot 8 e^- (\text{O}) = 32 e^-$ ;  $v = 4 e^- (\text{C}) + 3 \cdot 6 e^- (\text{O}) + 2 e^-$  por ser anión divalente =  $24 e^-$ ;  $c = n - v = 32 - 24 = 8 e^-$  (4 pares);  $s = 24 - 8 = 16 e^-$  (8 pares).

Para la molécula  $\text{CS}_2$ ,  $n = 8 e^- (\text{C}) + 2 \cdot 8 e^- (\text{S}) = 24 e^-$ ;  $v = 4 e^- (\text{C}) + 2 \cdot 6 e^- (\text{S}) = 16 e^-$ ;  $c = n - v = 24 - 16 = 8 e^-$  (4 pares);  $s = 16 - 8 = 8 e^-$  (4 pares).

Para la molécula de  $\text{SiCl}_4$ ,  $n = 8 e^- (\text{Si}) + 4 \cdot 8 e^- (\text{Cl}) = 40 e^-$ ;  $v = 4 e^- (\text{Si}) + 4 \cdot 7 e^- (\text{Cl}) = 32 e^-$ ;  $c = n - v = 40 - 32 = 8 e^-$  (4 pares);  $s = v - c = 32 - 8 = 24 e^-$  (12 pares).

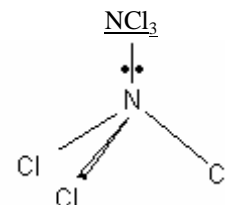
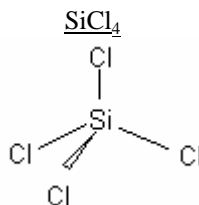
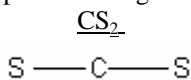
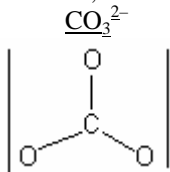
Para la molécula de  $\text{NCl}_3$ ,  $n = 8 e^- (\text{N}) + 3 \cdot 8 e^- (\text{Cl}) = 32 e^-$ ;  $v = 5 e^- (\text{N}) + 3 \cdot 7 e^- (\text{Cl}) = 26 e^-$ ;  $c = n - v = 32 - 26 = 6 e^-$  (3 pares);  $s = v - c = 26 - 6 = 20 e^-$  (10 pares).

La estructura de Lewis para cada una de las moléculas es:



b) La teoría de RPECV dice que los pares de electrones compartidos y libres, se orientan en el espacio alejándose entre sí lo suficiente, para conseguir que las repulsiones electrostáticas entre ellos sean mínimas. De la orientación adquirida depende la geometría de la molécula.

Al no poseer ninguno de los átomos centrales de las moléculas  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CS}_2$  y  $\text{SiCl}_4$ , pares de electrones libres, la geometría de cada una de ellas es regular, triangular plana para la primera, lineal para la segunda y tetraédrica la tercera, mientras que la molécula  $\text{NCl}_3$ , con un par de electrones libres sobre el átomo central, es piramidal trigonal.



c) En la molécula  $\text{SiCl}_4$ , los cuatro enlaces Si - Cl poseen el mismo momento dipolar, y por ser la geometría de la molécula tetraédrica regular, la suma vectorial de dichos momentos es cero y, por ello, la molécula es apolar. Por el contrario, aunque en la molécula  $\text{NCl}_3$  los enlaces N - Cl son apolares (ambos átomos poseen la misma electronegatividad), el par de electrones libres sobre el nitrógeno hace que la molécula sea polar.

**PROBLEMA 1.- En medio ácido, el permanganato de potasio,  $\text{KMnO}_4$ , reacciona con el sulfato de hierro (II),  $\text{FeSO}_4$ , de acuerdo con la siguiente reacción no ajustada:**

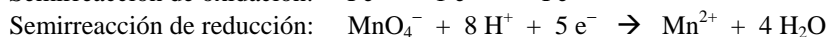
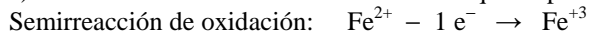


a) Escribe la reacción redox anterior ajustada tanto en su forma iónica como molecular.

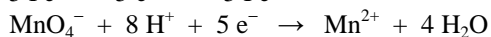
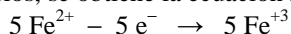
b) Calcula el volumen de una disolución de permanganato de potasio 0,02 M necesarios para la oxidación de 30 mL de disolución de sulfato de hierro (II) 0,05 M, en presencia de ácido sulfúrico.

Solución:

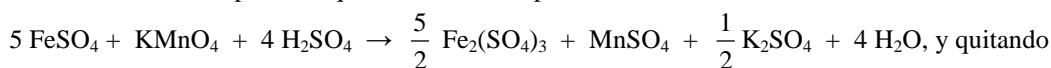
a) Las semirreacciones de oxidación-reducción que se producen son:



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



$\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ , y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, teniendo presente que los  $8 \text{H}^+$  corresponden a  $4 \text{H}_2\text{SO}_4$ , se tiene:



denominadores queda:



b) Dos moles de permanganato de potasio reacciona con diez moles de sulfato de hierro (II), por lo que, determinando los moles de sulfato ferroso contenidos en el volumen dado y aplicándole la relación estequiométrica anterior, se obtienen los moles de permanganato de potasio consumidos, de los que se obtiene el volumen de disolución que se necesita para oxidar el hierro (II) empleado.

Moles de  $\text{FeSO}_4$ :  $n = M \cdot V = 0,05 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,030 \text{ L} = 0,0015 \text{ moles de Fe}^{2+}$ , siendo los moles de permanganato que se necesitan para oxidarlos:  $0,0015 \cdot \frac{2}{10} = 0,0003 \text{ moles}$ , que dividido por la molaridad de su disolución se obtiene el volumen:  $V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,0003 \text{ moles}}{0,02 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,015 \text{ L} = 15 \text{ mL}$ .

**Resultado: b) V = 15 mL.**

**PROBLEMA 2.- A 50 °C el tetraóxido de dinitrógeno,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , se descompone según el siguiente equilibrio:**

$\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g})$ . Se introducen 0,375 moles de  $\text{N}_2\text{O}_4$  en un recipiente cerrado de 5 L de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío, y se calienta a 50 °C. Cuando se alcanza el equilibrio, a la citada temperatura, la presión total en el interior del recipiente es de 3,33 atmósferas. Calcula:

a) El valor de  $K_c$  y de  $K_p$ .

b) La presión parcial de cada uno de los gases en el equilibrio a la citada temperatura.

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

Solución:

a) Los moles iniciales y en el equilibrio de las distintas especies químicas, suponiendo que son “x” los moles de  $\text{N}_2\text{O}_4$  que se disocian, son:



Los moles totales en el equilibrio son:  $n_t = 0,375 - x + 2 \cdot x = 0,375 + x$ , y llevando este valor a la ecuación de estado de los gases ideales, despejando “x” y operando, sale el valor:

$$P \cdot V = n_t \cdot R \cdot T \Rightarrow x = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} - 0,375 = \frac{3,33 \text{ atm} \cdot 5 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 323 \text{ K}} - 0,375 = 0,254 \text{ moles.}$$

Luego, los moles de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y  $\text{NO}_2$  en el equilibrio son 0,121 y 0,508 respectivamente, a los que corresponden la concentración:  $[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{0,121 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,0242 \text{ M}$ ;  $[\text{NO}_2] = \frac{0,508 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,1016 \text{ M}$ ,

que llevadas a la constante de equilibrio  $K_c$  y operando se obtiene el valor:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{0,1016^2}{0,0242} = 0,4266$$

De la relación existente entre  $K_c$  y  $K_p$  se obtiene el valor de  $K_p$ :

$$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n} \Rightarrow K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}, \text{ y como } \Delta n = 2 - 1 = 1, \text{ resulta que el valor de } K_p \text{ es:}$$

$$K_p = 0,4266 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 323 \text{ K} = 11,3 \text{ atm.}$$

b) El número total de moles en el equilibrio es:  $n_t = 0,121 + 0,508 = 0,629$ , siendo la fracción molar de cada especie en el equilibrio:  $\chi_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{0,121 \text{ moles}}{0,629 \text{ moles}} = 0,19$ ;  $\chi_{\text{NO}_2} = \frac{0,508 \text{ moles}}{0,629 \text{ moles}} = 0,81$ , y

sus presiones parciales:

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \chi_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot P_t = 0,19 \cdot 3,33 \text{ atm} = 0,63 \text{ atm}; \quad P_{\text{NO}_2} = \chi_{\text{NO}_2} \cdot P_t = 0,81 \cdot 3,33 \text{ atm} = 2,69 \text{ atm.}$$

**Resultado: a)  $K_c = 0,4266 \text{ M}$ ;  $K_p = 11,3 \text{ atm}$ ; b)  $P (\text{N}_2\text{O}_4) = 0,63 \text{ atm}$ ;  $P (\text{NO}_2) = 2,69 \text{ atm}$ .**