

## OPCIÓN A

**PROBLEMA 1.-** El ácido oxálico,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , se transforma en dióxido de carbono gaseoso cuando reacciona con permanganato potásico, que se transforma en manganeso (II), en medio ácido según la siguiente ecuación iónica:  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{Mn}^{2+}$ .

a) Ajusta por el método del ión electrón la reacción de oxido-reducción en su forma iónica e indica que especie actúa como agente oxidante y cuál como agente reductor.

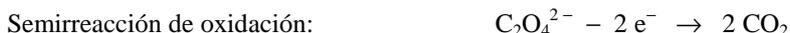
b) Calcula el volumen de disolución 0,75 M de permanganato potásico necesario para oxidar 6,25 g de ácido oxálico.

c) Determina el volumen de dióxido de carbono que se forma, medido en condiciones normales.

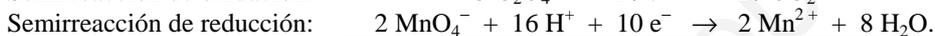
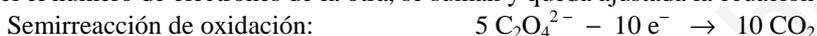
DATOS:  $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$ .

### Solución:

Conociendo las especies que se oxidan y se reducen, sus semirreacciones de oxido-reducción son:



Al tener las semirreacciones distinto número de electrones, estos se igualan multiplicando cada una por el el número de electrones de la otra, se suman y queda ajustada la ecuación iónica:



Especie oxidante es la que provoca la oxidación de otra reduciéndose, y reductora la que reduce a otra oxidándose. En esta reacción los iones permanganato son la especie oxidante al oxidar a los iones oxalato, y los iones oxalato son la especie reductora al reducir a los iones permanganatos.

b) Los moles de ácido oxálico empleados son:  $n = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{6,25 \text{ g}}{88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,071 \text{ moles}$ , por

lo que de permanganato potásico, según la estequiometría de la reacción, se consumen los moles:  $0,071 \cdot \frac{2}{5} = 0,028 \text{ moles}$ , que se encuentran disueltos en el volumen de disolución:

$$V = \frac{\text{moles}}{\text{molaridad}} = \frac{0,028 \text{ moles}}{0,75 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,0373 \text{ L} = 37,3 \text{ mL}$$

c) La estequiometría de la reacción indica que 2 moles de permanganato producen 10 moles de dióxido de carbono, por lo que, al consumirse 0,028 moles de permanganato, de dióxido de carbono se forman  $0,028 \cdot 5 = 0,14 \text{ moles}$ , que en condiciones normales ocupan el volumen,  $V = 0,14 \text{ moles} \cdot 22,4 \text{ L} = 3,136 \text{ L}$ .

**Resultado: b) 37,3 mL; c) 3,136 L.**

**CUESTIÓN 1.-** a) ¿Qué condición se debe cumplir para que una reacción sea espontánea?

b) Indica qué valores deben tener  $\Delta H$  y  $\Delta S$  para que una reacción sea espontánea a cualquier temperatura y cuales deben tener para que no sea espontánea nunca.

c) En los demás casos como influye la temperatura.

### Solución:

a) Una reacción es espontánea cuando su variación de energía libre de Gibbs es menor que cero,  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ < 0$ .

b) Para que se cumpla lo anteriormente expuesto, ha de cumplirse, para cualquier temperatura, que la variación de entalpía de la reacción sea menor que cero,  $\Delta H^\circ < 0$ , y la de entropía mayor que cero,  $\Delta S^\circ > 0$ , pues en estas condiciones se cumple siempre que el valor absoluto de la variación de entalpía es superior al producto de la temperatura por la variación de entropía, es decir,  $|\Delta H^\circ| > |T \cdot \Delta S^\circ|$ .

Para que una reacción nunca sea espontánea,  $\Delta G^\circ > 0$ , ha de cumplirse que  $\Delta H^\circ > 0$  y  $\Delta S^\circ < 0$ , pues con estos valores siempre serán positivos los sumandos de la expresión y, por ello, el valor de la energía libre, es decir, para cualquier temperatura se cumplirá siempre que  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ > 0$ .

c) Si la variación de entalpía y entropía de una reacción es menor que cero,  $\Delta H^\circ < 0$  y  $\Delta S^\circ < 0$ , esta será espontánea sólo a bajas temperaturas, pues en estas condiciones se cumple siempre que el valor absoluto de la variación de entalpía es superior al producto de la temperatura por la variación de entropía, es decir,  $|\Delta H^\circ| > |T \cdot \Delta S^\circ|$ . Para conocer su valor se iguala a cero la expresión a), se despeja la temperatura, se sustituyen valores y se opera. Los valores de temperatura inferiores al resultado obtenido son los que hace espontánea la reacción.

Si la variación de entalpía y entropía de una reacción son mayores que cero,  $\Delta H^\circ > 0$  y  $\Delta S^\circ > 0$ , esta será espontánea sólo a altas temperaturas, pues en estas condiciones se cumple siempre que el valor absoluto de la variación de entalpía es inferior al producto de la temperatura por la variación de entropía, es decir,  $|\Delta H^\circ| < |T \cdot \Delta S^\circ|$ . Se procede como en el caso anterior y para los valores de temperatura superiores al resultado obtenido la reacción es espontánea.

**PROBLEMA 2.-** En un recipiente cerrado de 2 L de capacidad que contiene 1 mol de un gas A y 1 mol de otro gas B se calienta a 65 °C hasta que se alcanza el siguiente equilibrio:

$A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g) + 2D(g)$ . Una vez alcanzado el equilibrio a esa temperatura, la mezcla de gases contiene 0,75 moles de C.

- Calcula la concentración de cada una de las especies en el equilibrio.
- Determina el valor de la constante de equilibrio  $K_c$  a esa temperatura.
- Explica, razonadamente, en qué sentido se desplazará el equilibrio si se añade más cantidad de B.
- Explica, razonadamente, en qué sentido se desplazará el equilibrio si se reduce el volumen del recipiente.
- Explica, razonadamente, en qué sentido se desplazará el equilibrio si se aumenta la presión.

Solución:

a) Los moles de cada especie que aparecen en el equilibrio, sabiendo que 1 mol de A reacciona con 1 mol de B para producir 1 mol de C y 2 moles de D son:

	$A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g) + 2D(g)$			
Moles iniciales:	1	1	0	0
Moles en equilibrio:	1 - ,75	1 - ,75	0,75	1,5
	0,25	0,25		

La concentración de cada especie en el equilibrio es:  $[A] = [B] = \frac{0,25 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,125 \text{ M}$ ;

$[C] = \frac{0,75 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,375 \text{ M}$ ;  $[D] = \frac{1,5 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,75 \text{ M}$ .

- b) Llevando las concentraciones de cada especie a la constante de equilibrio,  $K_c$ , y operando se tiene para ésta el valor:  $K_c = \frac{[C] \cdot [D]^2}{[A] \cdot [B]} = \frac{0,375 \cdot 0,75^2}{0,125^2} = 13,5$ .
- c) Al añadir más cantidad de B se incrementa su concentración y provoca que el sistema actúe consumiendo B y A para producir más C y D hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio. El sistema se desplaza hacia la derecha.

d) Una disminución del volumen del recipiente incrementa la concentración molar de los gases y la presión. Esta perturbación hace que el sistema restablezca el equilibrio haciendo reaccionar moléculas de C y D para que, formando más moléculas de A y B disminuya el número de moléculas por unidad de volumen, es decir, el número de moles de gas. El sistema se desplaza hacia la izquierda formando A y B.

e) Un aumento de la presión provoca el mismo efecto que una disminución del volumen, lo que se ha expuesto en el apartado anterior. El equilibrio se desplaza hacia la izquierda con formación de A y B.

**Resultado:** a)  $[A] = [B] = 0,125 \text{ M}$ ,  $[C] = 0,375 \text{ M}$ ,  $[D] = 0,75 \text{ M}$ ; b)  $K_c = 13,5$ .

## OPCIÓN B

**PROBLEMA 1.-** Se mezclan 210 mL de una disolución de sulfato de talio 0,33 M con 210 mL de disolución de cloruro potásico 0,8 M, tras lo que se observa la aparición de un precipitado de cloruro de talio, tal como indica la reacción:  $\text{TI}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2 \text{KCl}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{TI}(\text{s}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ .

- ¿Cuál es el reactivo limitante en esta reacción?
  - Determina la masa de cloruro de talio obtenida suponiendo que precipita todo lo que se forma.
  - Calcula la molalidad de la disolución de sulfato de talio 0,33 M sabiendo que su densidad es  $1,24 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ .
- DATOS:  $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{S}) = 32 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{TI}) = 204,5 \text{ u}$ .

### Solución:

Las sales en disolución se encuentran totalmente ionizadas, siendo los moles de cada una:

Moles de  $\text{TI}_2\text{SO}_4$ :  $n = M \cdot V = 0,33 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,210 \text{ L} = 0,0693 \text{ moles de } \text{TI}_2\text{SO}_4$ .

Moles de  $\text{KCl}$ :  $n' = M' \cdot V = 0,8 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,210 \text{ L} = 0,168 \text{ moles de } \text{KCl}$ .

El equilibrio de ionización de cada una de las sales es:



de donde se deduce que los moles de  $\text{TI}^+$  son el doble de los de su sal, 0,1386 moles, y los de  $\text{Cl}^-$  son los mismos que los de su sal, 0,168 moles.

La reacción entre las sales indica que 2 moles de  $\text{KCl}$  producen 2 moles de  $\text{TI}(\text{s})$ , es decir, un mol de cationes talio reaccionan con un mol de aniones cloruro para producir un mol de cloruro de talio, de donde se desprende que al ser el número de moles de los cationes talio menor que el de los aniones cloruro, el reactivo limitante es el sulfato de talio,  $\text{TI}_2\text{SO}_4$ .

b) Los moles de cloruro de talio que se forman, al reaccionar todo el talio, son 0,1386 moles, a los que corresponden la masa:  $0,1386 \text{ moles} \cdot 240 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 33,27 \text{ g } \text{TI}(\text{s})$ .

c) La masa de los 210 mL de disolución es:  $m = d \cdot V = 1,24 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot 210 \text{ mL} = 260,4 \text{ g}$ .

La masa de sulfato de talio para los 0,0693 moles es:  $0,0693 \text{ moles} \cdot 505 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 35 \text{ g}$ .

Luego, si la masa de la disolución es 260,4 g y de ellos 35 g son de sulfato de talio, la masa de agua es  $260,4 - 35 = 229 \text{ g } \text{H}_2\text{O}$ , siendo la molalidad de la disolución:  $m = \frac{0,0693 \text{ moles}}{0,229 \text{ kg}} = 0,3 \text{ molal}$ .

**Resultado: a)  $\text{TI}_2\text{SO}_4$ ; b) 33,27 g; c) 0,3 molal.**

**CUESTIÓN 1.-** Indica cuáles son los factores que afectan a la velocidad de una reacción y describe brevemente cómo influye cada uno de ellos en la velocidad.

### Solución:

Al ser la velocidad de reacción directamente proporcional a la constante de velocidad  $k$ , y a las concentraciones, todo factor que influya sobre la constante de velocidad y las concentraciones, influirá también sobre la velocidad de reacción.

Un análisis sobre la ecuación de Arrhenius,  $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ , pone de manifiesto que la temperatura y la energía de activación modifican el valor de  $k$  y, por tanto, también el de la velocidad de reacción. En efecto, si aumenta la temperatura o disminuye la energía de activación por la presencia de un catalizador

positivo, la potencia  $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$  incrementa su valor y, en consecuencia, aumenta el valor de la velocidad de reacción. Si por el contrario disminuye la temperatura o aumenta la energía de activación por la presencia de un catalizador negativo, disminuye el valor de la potencia, el de  $k$  y, por tanto, el de la velocidad de reacción.

Si el reactor en el que se produce la reacción es de volumen variable, un aumento de la presión origina una disminución del volumen, lo que se traduce en un aumento de la concentración de los

reactivos y, por ser la velocidad directamente proporcional al producto de las concentraciones, su valor se incrementará. Si por el contrario disminuye la presión, aumenta el volumen, disminuye la concentración y se hace menor el valor de la velocidad.

Otros factores que modifican la velocidad de reacción son la concentración de los reactivos, su naturaleza, su estado físico y grado de división de los mismos.

**PROBLEMA 2.-** a) Determina el pH de una disolución preparada disolviendo 1,5 g de hidróxido de sodio en 250 mL de agua.

b) Si a esta disolución se le añaden 100 mL de disolución de ácido clorhídrico 0,1 M, ¿cuál será el nuevo pH?

c) Calcula el volumen de disolución de ácido clorhídrico 0,1 M necesario para neutralizar el hidróxido sódico.

DATOS:  $A_r(\text{Na}) = 23 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$ .

Solución:

a) Los moles de hidróxido sódico que se disuelven son:  $n(\text{NaOH}) = \frac{1,5 \text{ g}}{40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,038 \text{ moles}$ .

La concentración de la disolución es:  $M = \frac{0,038 \text{ moles}}{0,250 \text{ L}} = 0,152 \text{ M}$ , que es también la de iones

hidróxidos al estar la base totalmente ionizada. Por tanto, el pOH de la disolución es:  $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,152 = 0,82$ , y el  $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0,82 = 13,18$ .

b) Los moles de HCl contenidos en los 100 mL de disolución 0,1 M son:

$n(\text{HCl}) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,01 \text{ moles}$ .

La reacción de neutralización es  $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ , y como el número de moles de ácido es menor que el de base y la estequiometría de la reacción de neutralización es 1 a 1, es decir, 1 mol de ácido reacciona con 1 mol de base, queda  $0,038 - 0,01 = 0,028$  moles de base sin reaccionar, que al encontrarse disueltos ahora en un volumen de 350 mL, proporciona a la nueva disolución una

concentración:  $M = \frac{0,028 \text{ moles}}{0,350 \text{ L}} = 0,08 \text{ M}$ , que es también la concentración de iones  $\text{OH}^-$ , siendo el pOH

$= -\log 0,08 = 1,1$ , y el  $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,1 = 12,9$ .

c) Los moles de ácido necesarios para neutralizar toda la base son 0,038, que han de encontrarse

disueltos en el volumen de disolución:  $V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,038 \text{ moles}}{0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,38 \text{ L} = 380 \text{ mL}$ .

**Resultado: a) pH = 13,18; b) pH = 12,9; c) 380mL.**