

OPCIÓN A

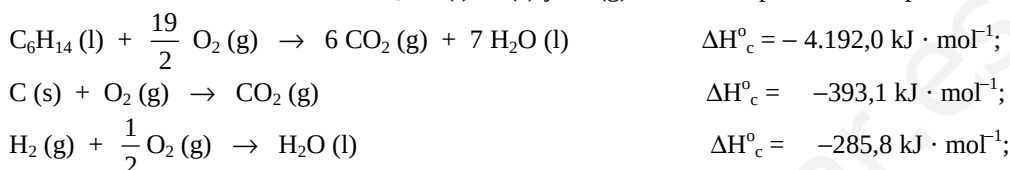
PROBLEMA 1.- Dadas las entalpías estándar de combustión del hexano líquido, C_6H_{14} (l), C (s) y H_2 (g), calcula:

- 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.

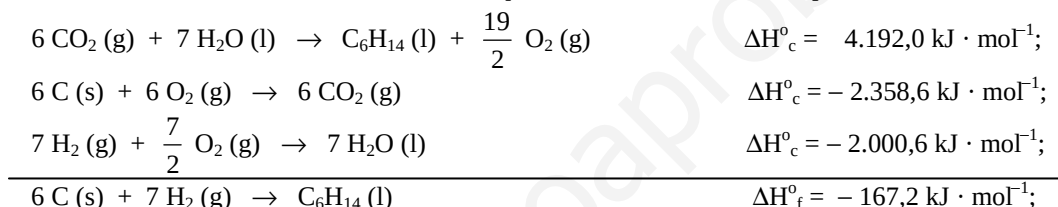
DATOS: ΔH°_c (kJ · mol⁻¹): C_6H_{14} (l) = - 4.192,0; C (s) = - 393,1; H_2 (g) = - 285,8. El agua siempre es líquida.

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) $\Delta H^\circ_f = - 167,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 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 potenciales 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.

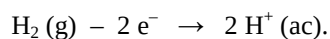
Solución:

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:



PROBLEMA 2.- Se preparan 200 mL de una disolución acuosa de ácido yódico, HIO_3 , que contiene 1,759 g de dicho compuesto. El pH de ésta disolución es 1,395.

- Calcula la constante de acidez, K_a , del ácido yódico.
- Si a 20 mL de la disolución de ácido yódico se le añaden 10 mL de una disolución de hidróxido sódico 0,1 M, razona si la disolución resultante será ácida, básica o neutra.

DATOAS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{I}) = 126,9 \text{ u}$.

Solución:

a) Los moles de ácido contenidos en los 200 mL de disolución son: $n = \frac{1,759 \text{ g}}{175,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,01$

mole, siendo la concentración de la disolución $M = \frac{0,01 \text{ moles}}{0,2 \text{ L}} = 0,05 \text{ M}$.

Si el pH de la disolución 1,395, la concentración de iones oxonios es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1,395} = 10^{0,605} \cdot 10^{-2} = 4,027 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, siendo las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio:

	$\text{HIO}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{IO}_3^-(\text{ac}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})$	
Concentración inicial:	0,05	0 0
Concentración en el equilibrio:	$0,05 - 0,04027$	0,04027 0,04027
	0,00973	0,04027 0,04027

Llevando estos valores a la constante de acidez, K_a , y operando sale el valor:

$$K_a = \frac{[\text{IO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIO}_3]} = \frac{0,04027^2}{0,00973} = 0,167.$$

b) La reacción de neutralización se realiza mol a mol, es decir:

$\text{HIO}_3(\text{ac}) + \text{NaOH}(\text{ac}) \rightarrow \text{NaIO}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, por lo que, determinando los moles de cada una de las especies que se consumen, puede determinarse el carácter de la disolución resultante en función de la especie en exceso.

Moles de ácido: $n = M \cdot V = 0,05 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,2 \text{ L} = 0,01 \text{ moles}$;

Moles de base: $n' = M' \cdot V' = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,01 \text{ moles}$.

Luego, si se consumen tanto los moles de ácido como los de base, ello indica que la disolución es de carácter neutro, es decir, su $\text{pH} = 7$, **considerando que el ácido HIO_3 es fuerte**.

Si se considera que el ácido es de menor fortaleza, el anión correspondiente a la sal yodato de sodio, IO_3^- , base conjugada del ácido, se hidroliza produciendo iones hidróxidos, lo que pone de manifiesto que la disolución final es de carácter básico.



Resultado: a) $K_a = 0,167$; b) Neutra (si HNO_3 es fuerte); básica (si HNO_3 es débil).

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Considera las especies químicas CO_3^{2-} , CS_2 , SiCl_4 y NCl_3 y responde razonadamente a las siguientes cuestiones:

- Representa la estructura de Lewis de cada una de las especies químicas propuestas.
- Indica la geometría molecular de cada una de las especies químicas.
- Explica si las moléculas SiCl_4 y NCl_3 tienen o no momento dipolar.

DATOS: $Z(\text{C}) = 6$; $Z(\text{N}) = 7$; $Z(\text{O}) = 8$; $Z(\text{Si}) = 14$; $Z(\text{S}) = 16$; $Z(\text{Cl}) = 17$.

Solución:

a) La configuración electrónica del último nivel en los átomos de carbono, oxígeno, azufre, silicio, cloro y nitrógeno son: $\text{C} \rightarrow 2s^2 2p^2$; $\text{O} \rightarrow 2s^2 2p^4$; $\text{S} \rightarrow 3s^2 3p^4$; $\text{Si} \rightarrow 3s^2 3p^2$; $\text{Cl} \rightarrow 3s^2 3p^5$; $\text{N} \rightarrow 2s^2 2p^3$.

Para escribir las estructuras de Lewis de las sustancias se determinan, para cada una de ellas, los números de electrones que necesitan cada átomo para alcanzar estructura de gas noble **n**, los electrones de valencia **v**, los electrones de enlace o compartidos **c** y los electrones solitarios o no compartidos **s**.

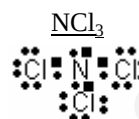
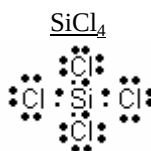
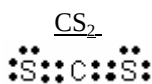
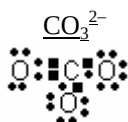
Para la molécula de CO_3^{2-} , $n = 8 \text{ e}^- (\text{C}) + 3 \cdot 8 \text{ e}^- (\text{O}) = 32 \text{ e}^-$; $v = 4 \text{ e}^- (\text{C}) + 3 \cdot 6 \text{ e}^- (\text{O}) + 2 \text{ e}^-$ por ser anión divalente $= 24 \text{ e}^-$; $c = n - v = 32 - 24 = 8 \text{ e}^-$ (4 pares); $s = 24 - 8 = 16 \text{ e}^-$ (8 pares).

Para la molécula CS_2 , $n = 8 \text{ e}^- (\text{C}) + 2 \cdot 8 \text{ e}^- (\text{S}) = 24 \text{ e}^-$; $v = 4 \text{ e}^- (\text{C}) + 2 \cdot 6 \text{ e}^- (\text{S}) = 16 \text{ e}^-$; $c = n - v = 24 - 16 = 8 \text{ e}^-$ (4 pares); $s = 16 - 8 = 8 \text{ e}^-$ (4 pares).

Para la molécula de SiCl_4 , $n = 8 \text{ e}^- (\text{Si}) + 4 \cdot 8 \text{ e}^- (\text{Cl}) = 40 \text{ e}^-$; $v = 4 \text{ e}^- (\text{Si}) + 4 \cdot 7 \text{ e}^- (\text{Cl}) = 32 \text{ e}^-$; $c = n - v = 40 - 32 = 8 \text{ e}^-$ (4 pares); $s = v - c = 32 - 8 = 24 \text{ e}^-$ (12 pares).

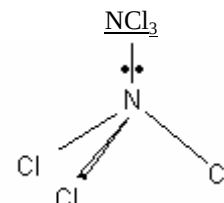
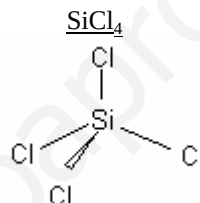
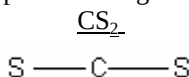
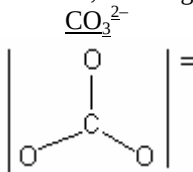
Para la molécula de NCl_3 , $n = 8 \text{ e}^- (\text{N}) + 3 \cdot 8 \text{ e}^- (\text{Cl}) = 32 \text{ e}^-$; $v = 5 \text{ e}^- (\text{N}) + 3 \cdot 7 \text{ e}^- (\text{Cl}) = 26 \text{ e}^-$; $c = n - v = 32 - 26 = 6 \text{ e}^-$ (3 pares); $s = v - c = 26 - 6 = 20 \text{ e}^-$ (10 pares).

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 CO_3^{2-} , CS_2 y 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 NCl_3 , con un par de electrones libres sobre el átomo central, el nitrógeno, es piramidal trigonal.



c) En la molécula SiCl_4 , los cuatro enlaces $\text{Si} - \text{Cl}$ 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 NCl_3 los enlaces $\text{N} - \text{Cl}$ 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, KMnO_4 , reacciona con el sulfato de hierro (II), FeSO_4 , de acuerdo con la siguiente reacción no ajustada:

$\text{KMnO}_4 (\text{ac}) + \text{FeSO}_4 (\text{ac}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{ac}) \rightarrow \text{MnSO}_4 (\text{ac}) + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{ac}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$.

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 oxido-reducción que se producen son:

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

Semirreacción de reducción: $\text{MnO}_4^- + 8 \text{ H}^+ + 5 \text{ e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{ H}_2\text{O}$

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

$5 \text{ Fe}^{2+} - 5 \text{ e}^- \rightarrow 5 \text{ Fe}^{+3}$

$\text{MnO}_4^- + 8 \text{ H}^+ + 5 \text{ e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{ H}_2\text{O}$

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

$5 \text{ FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + 4 \text{ H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \frac{5}{2} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \frac{1}{2} \text{ K}_2\text{SO}_4 + 4 \text{ H}_2\text{O}$, y quitando

denominadores queda:

$10 \text{ FeSO}_4 + 2 \text{ KMnO}_4 + 8 \text{ H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5 \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2 \text{ MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8 \text{ H}_2\text{O}$.

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 FeSO_4 : $n = M \cdot V = 0,05 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,030 \text{ L} = 0,0015 \text{ moles de } \text{Fe}^{2+}$, 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, N_2O_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 N_2O_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 N_2O_4 que se disocian, son:

	$\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{NO}_2 (\text{g})$
Moles iniciales:	0,375		0
Moles en el equilibrio:	$0,375 - x$		$2 \cdot x$

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 N_2O_4 y 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) $P(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,63 \text{ atm}$; $P(\text{NO}_2) = 2,69 \text{ atm}$.