UNA ONG ESPERA TU RESPUESTA, ATIÉNDELA PARA QUE PUEDA AYUDAR A OTROS

OPCIÓN A

CUESTIÓN 2.- Indica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones, justificando su respuesta:

a) Una reacción espontánea nunca puede ser endotérmica.

b) Cuando aumenta la temperatura en un equilibrio exotérmico, la constante de velocidad de la reacción directa disminuye.

c) En una reacción entre gases del tipo A + 2B $\leftrightarrows$ 2C, los valores de K_c y K_p son iguales.

d) En una reacción entre gases del tipo A + 2B $\leftrightarrows$ 2C + D, un aumento en la presión del recipiente, a temperatura constante, no modifica la cantidad de reactivos y productos presentes en el equilibrio.

Solución:

a) Falsa. Una reacción es espontánea cuando su variación de energía libre de Gibbs es menor que cero, es decir, cuando $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$. Luego, si $\Delta H > 0$ (reacción endotérmica) y $\Delta S < 0$ (aumenta el orden molecular), ocurre que al sumar a ΔH el producto $T \cdot \Delta S$, la variación de $\Delta G < 0$ y la reacción nunca será espontánea, pero si $\Delta S > 0$, ahora al restar a ΔH el producto $T \cdot \Delta S$, para temperaturas elevadas, la reacción es espontánea por ser $\Delta G < 0$.

b) Falsa. En un equilibrio exotérmico, la velocidad de reacción de las reacciones directa e inversa es la misma, y al aumentar la temperatura, dar calor, el sistema reacciona desplazando el equilibrio en el sentido endotérmico, lo que pone de manifiesto que se incrementa la velocidad de reacción inversa. Ello se debe a que el valor de K_c se hace menor que el de Q_c y, por ello, debe disminuir la concentración de los productos de reacción y aumentar la de los reactivos. Luego, el valor de la constante de velocidad, k, no modifica su valor, son los productos y reactivos los que alteran sus concentraciones.

c) Falsa. En una reacción entre gases en equilibrio, la relación entre las constantes K_c y K_p es: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, y solo cuando $\Delta n = 0$, los valores de K_c y K_p son iguales. Como en el equilibrio que se propone los moles de reactivo es mayor que los de producto, ambas constantes tienen distintos valores.

d) Verdadera. En el equilibrio, el número de moles gaseosos es el mismo en ambos miembros de la ecuación, lo que significa que los valores de las constantes de equilibrio K_c y K_p son iguales, y ello lo pone de manifiesto la relación entre ambas constantes, $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = K_c \cdot (R \cdot T)^0$, $\Rightarrow K_p = K_c$, luego, la cantidad de moles gaseosos en los productos y reactivos no sufre modificación alguna.

PROBLEMA 1.- Una disolución de ácido nítrico concentrado oxida al zinc metálico, obteniéndose nitrato de amonio y nitrato de cinc.

a) Ajusta las semirreacciones de oxidación y reducción de este proceso, y la reacción molecular global.

b) Calcula la masa de nitrato de amonio producida si se parte de 13,08 g de Zn y 100 mL de ácido nítrico comercial, que posee un 68% en masa de ácido nítrico y una densidad de 1,12 g · mL^{-1}.

DATOS: A_r (H) = 1,0 u; A_r (N) = 14,0 u; A_r (O) = 16,0 u; A_r (Zn) = 65,4 u.

Solución:

La ecuación de la reacción molecular que se produce es:

$HNO_3 + Zn \rightarrow Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + H_2O$.

a) Las semirreacciones de oxidación-reducción que tienen lugar son:

Semirreacción de reducción: $NO_3^- + 10\ H^+ + 8\ e^- \rightarrow NH_4^+ + 3\ H_2O$;

Semirreacción de oxidación: $Zn - 2\ e^- \rightarrow Zn^{2+}$.

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 4 y sumándolas para eliminar los electrones intercambiados, aparece la ecuación iónica ajustada:

$NO_3^- + 10\ H^+ + 8\ e^- \rightarrow NH_4^+ + 3\ H_2O$;

$4\ Zn - 8\ e^- \rightarrow 4\ Zn^{2+}$.

NO_3^- + 4 Zn + 10 H^+ → NH_4^+ + 4 Zn^{2+} + 3 H_2O, y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, sabiendo qie los 10 H^+ son del HNO_3, queda ésta ajustada:

10 HNO_3 + 4 Zn → 4 $Zn(NO_3)_2$ + NH_4NO_3 + 3 H_2O.

b) La molaridad de 1 L de disolución acuosa de HNO_3 es:

$$1{,}12\,\frac{g\ disolución}{mL\ disolución}\cdot\frac{1000\ mL\ disolución}{L\ disolución}\cdot\frac{68\ g\ HNO_3}{100\ g\ disolución}\cdot\frac{1\ mol\ HNO_3}{63\ g\ HNO_3}=12{,}1\ \text{M}.$$

Los moles de ácido contenidos en el volumen de disolución propuesto y los moles de Zn que se emplean en la reacción son: n (HNO_3) = M · V = 12,1 moles · L^{-1} · 0,1 = 1,21 moles;

n (Zn) = $\frac{13{,}08\ g}{65{,}4\ g\cdot mol^{-1}}=0{,}2$ moles, y al indicar la estequiometría de la reacción que cuatro moles de Zn reaccionan con 10 moles de HNO_3, se deduce que el Zn es el reactivo limitante, correspondiendo a los moles de Zn que reaccionan la masa: 0,2 moles Zn $\cdot\frac{1\ mol\ NH_4NO_3}{4\ moles\ Zn}\cdot\frac{80\ g\ NH_4NO_3}{1\ mol\ NH_4NO_3}=4$ g NH_4NO_3.

Resultado: b) 4 g NH_4NO_3.

PROBLEMA 2. Un ácido monoprótico presenta una constante de acidez Ka = 2,5 · 10^{-5}.

a) Calcula la concentración inicial de este ácido necesaria para obtener una disolución con pH = pK_a – 2.

b) Calcula la masa de KOH necesaria para neutralizar 100 mL de la disolución del ácido del apartado a).

c) Razona si el pH resultante de la neutralización del apartado b) es ácido, básico o neutro.

DATOS: A_r (H) = 1,0 u; A_r (O) = 16,0 u; A_r (K) = 39,1 u.

Solución:

a) El pK_a del ácido monoprótico, HA, es – log K_a = – log 2,5 · 10^{-5} = 5 – 0,4 = 4,6.

El pH de la disolución será pH = pK_a – 2 = 4,6 – 2 = 2,6, siendo la concentración de iones oxonios y del anión: [H_3O^+] = [A^-] = $10^{-1,6}$ = $10^{0,4}$ · 10^{-2} = 2,51 · 10^{-3} M.

Llamando C_o a la concentración inicial del ácido monoprótico, HA, la concentración de cada una de las especies en el equilibrio de ionización es:

	HA	+ H_2O	⇆	A^-	+	H_3O^+.
Concentración equilibrio:	C_o – 0,00251			0,00251		0,00251

Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio, despejando C_o y operando, se tiene su valor:

$$K_a=\frac{[A^-]\cdot[H_3O^+]}{[HA]}\Rightarrow 2{,}5\cdot10^{-5}=\frac{0{,}00251^2}{C_o-0{,}00251}\Rightarrow C_o=\frac{0{,}00251^2+0{,}00251\cdot2{,}5\cdot10^{-5}}{2{,}5\cdot10^{-5}}=0{,}2545\ \text{M}.$$

b) La ecuación correspondiente a la reacción de neutralización es:

HA + KOH → KA + H_2O, en la que la estequiometría indica que un mol de ácido reacciona con un mol de base; luego, los moles de ácido utilizados son los de base que hay que emplear.

Moles de ácido: n (HA) = M · L = 0,2545 moles · L^{-1} · 0,1 L = 0,02545 moles, que son los que se necesitan de base, y les corresponde la masa: 0,02545 moles KOH $\cdot\frac{56{,}1\ g\ KOH}{1\ mol\ KOH}=1{,}43$ g.

c) Al ser el anión de la sal, A^-, la base conjugada relativamente fuerte del ácido débil, HA, sufre hidrólisis según la ecuación: A^- (aq) + H_2O (l) ⇆ HA (aq) + OH^- (aq), en la que el ión hidróxido hace que el pH de la disolución sea básico.

Resultado: a) [HA] = 0,2545 M; b) 1,43 g.

OPCIÓN B

www.yoquieroaprobar.es

CUESTIÓN 2. En tres matraces sin etiquetar se dispone de disoluciones de la misma concentración de cloruro de sodio, hidróxido de sodio y acetato de sodio.

a) Razona cómo podría identificar cada una de las disoluciones midiendo su pH.

b) Justifica, sin hacer cálculos, cómo se modifica el pH de las disoluciones si se añade a cada matraz 1 L de agua.

DATO: pKa (ácido acético) = 4,8.

Solución:

a) El cloruro de sodio, NaCl, en disolución se encuentra totalmente ionizado, siendo ambos iones, Na^+ y Cl^-, el ácido y base conjugados muy débiles de la base y ácido muy fuerte, NaOH y HCl, de los que procede la sal. Esto es la razón por la que no sufre hidrólisis y proporcionan un pH neutro a la disolución.

El hidróxido de sodio, NaOH, es una base fuerte totalmente ionizada en disolución acuosa, por lo que su pH es muy básico.

El acetato sódico, CH_3COONa, es una sal totalmente ionizada en disolución acuosa, y es el anión acetato, CH_3COO^-, base conjugada relativamente fuerte del ácido débil acético, CH_3COOH, el que sufre hidrólisis según el equilibrio: $CH_3COO^- + H_2O \leftrightarrows CH_3COOH + OH^-$, y es la concentración de iones hidróxidos que aparece la que da un pH básico a la disolución.

Al ser una disolución neutra y las otras, una muy básica y la otra menos básica, es el valor del pH el que permite identificar a cada una de las disoluciones.

b) La disolución de NaCl no modifica el valor de su pH al diluir, pues sea cual sea la concentración de los iones Na^+ y Cl^-, siguen sin sufrir hidrólisis y el pH de la disolución permanece constante.

La disolución de NaOH disminuye su concentración y por ello la de los iones hidróxidos, lo que altera el pH de la disolución disminuyéndolo.

Al diluir la sal acetato de sodio, disminuye su concentración y, en consecuencia, la de los iones acetato, lo que se traduce en una disminución de la concentración de iones hidróxido en la disolución, por lo que crecer el pH.

PROBLEMA 1.- Considera la reacción de combustión del butano gaseoso.

a) Formula y ajusta dicha reacción.

b) Estima la variación de entalpía de la reacción a partir de las energías de enlace.

c) Calcula la variación de entalpía de la reacción a partir de las entalpías de formación.

d) Teniendo en cuenta que en el apartado b) se supone que los productos están en estado gaseoso, utiliza los resultados de los apartados b) y c) para estimar la entalpía de vaporización molar del agua.

DATOS: Energías enlace ($kJ \cdot mol^{-1}$): C–H = 415,0; C–C = 347,0; O–H = 460,0; C=O = 802,0; O=O = 498,0; Entalpías de formación estándar ($kJ \cdot mol^{-1}$): C_4H_{10} (g) = – 125,6; CO_2 (g) = – 393,5; H_2O (l) = – 285,8.

Solución:

a) La reacción de combustión del butano es:

$$C_4H_{10}\,(g) + \frac{13}{2}O_2\,(g) \rightarrow 4\,CO_2\,(g) + 5\,H_2O\,(l).$$

b) La entalpía de reacción en función de las entalpías de enlace es:

$$\Delta H_c = \Delta H_{rotos} - \Delta H_{formados} = 4 \cdot \Delta H_{C-C} + 10 \cdot \Delta H_{C-H} + \frac{13}{2} \cdot \Delta H_{O=O} - 8 \cdot \Delta H_{C=O} - 10\,\Delta H_{O-H} =$$

$$= (4 \cdot 347{,}0 + 10 \cdot 415{,}0 + \frac{13}{2} \cdot 498{,}0)\ kJ \cdot mol^{-1} - (8 \cdot 802{,}0 + 10 \cdot 460{,}0)\ kJ \cdot mol^{-1} = -2.241{,}0\ kJ \cdot mol^{-1}$$

c) La entalpía de reacción en función de las entalpías de formación es:

$\Delta H_c = \Delta H_{f\ productos} - \Delta H_{f\ reactivos} = 4 \cdot \Delta H_f\ CO_2\,(g) + 5 \cdot \Delta H_f\ H_2O\,(l) - \Delta H_f\ C_4H_{10}\,(g) = [4 \cdot (-393{,}5) + 5 \cdot (-285{,}5)]\ kJ \cdot mol^{-1} - (-125{,}6)\ kJ \cdot mol^{-1} = -2.875{,}9\ kJ \cdot mol^{-1}$.

www.yoquieroaprobar.es

d) La entalpía de vaporización de un mol de agua líquida, a partir de las variaciones de entalpía de la reacción de combustión de butano es: H_2O (l) → H_2O (g): $\Delta H_v = -2.241 kJ \cdot mol^{-1} - (-2.875,9)\ kJ \cdot mol^{-1} = 634,9$ que por llevar en su cálculo 5 moles de agua, ha de dividirse por 5 para dar el resultado por mol, es decir, la entalpía de vaporización molar sería 126,98 kJ · mol^{-1}.

Resultado: b) – 2.241,0 kJ · mol^{-1}; c) – 2.875,9 kJ · mol^{-1}; d) 125,9 kJ · mol^{-1}.

PROBLEMA 2.- El permanganato de potasio actúa como oxidante en medio ácido, dando como producto Mn^{2+}. Por el contrario, como oxidante en medio básico el permanganato de potasio da como producto MnO_2.

a) Ajusta las semirreacciones del anión permanganato como oxidante en medio ácido y en medio básico.

b) Razona qué medio es necesario (ácido o básico) si se quiere usar permanganato de potasio para oxidar una barra de plata.

c) De acuerdo con los resultados del apartado anterior, calcula qué volumen de una disolución de permanganato de potasio 0,2 M es necesario para oxidar 10,8 g de plata metálica.

DATOS: Eº (V): $Ag^+/Ag = 0,80$; $MnO_4^-/Mn^{2+} = 1,51$; $MnO_4^-/MnO_2 = 0,59$; A_r (Ag) = 108.

Solución:

a) Semirreacción de reducción en medio ácido: $MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$.
Semirreacción de reducción de medio básico: $MnO_4^- + 2\ H_2O + 3\ e^- \rightarrow MnO_2 + 4\ OH^-$.

b) En medio ácido. Las semirreacciones de oxido-reducción con sus potenciales son:

$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$ Eº = 1,51 V

$Ag - 1\ e^- \rightarrow Ag^+$ Eº = – 0,80 V

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 5 y sumándolas para eliminar los electrones, queda la reacción iónica ajustada:

$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$ Eº = 1,51 V

$5\ Ag - 5\ e^- \rightarrow 5\ Ag^+$ Eº = – 0,80 V

$MnO_4^- + 5\ Ag + 8\ H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5\ Ag^+ + 4\ H_2O$ Eº = 0,71 V, que por ser positivo indica que la reacción se produce espontáneamente.

En medio básico potencial de la reacción sería negativa, – 0,21 V, por lo que la reacción no es posible.

c) La reacción indica que 1 mol de permanganato reacciona con 5 moles de plata, luego, determinando los moles de plata que se emplean se obtienen los moles de permanganato, y de ellos, el volumen de disolución necesario.

Moles de plata: n (Ag) = $\frac{moles}{masamolar} = \frac{10,8\ g}{108\ g \cdot mol^{-1}} = 0,1$ moles, por lo que de permanganato se necesitan 0,1/5 = 0,02 moles, que se encuentran disueltos en el volumen de disolución:

$$V = \frac{moles}{M} = \frac{0,02\ moles}{0,2\ moles \cdot L^{-1}} = 0,1L = 100\ mL.$$

Resultado: c) 100 mL L.

www.yoquieroaprobar.es