

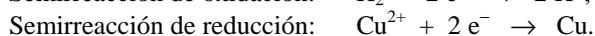
OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Partiendo de los siguientes potenciales estándar de reducción a 298 K: $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V}$.

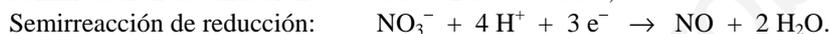
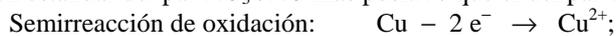
- Escribe las semirreacciones de oxidación y reducción para los sistemas Cu/ ácido clorhídrico y Cu / ácido nítrico.
- Indica cuál de los ácidos, clorhídrico 1 M o nítrico 1 M, oxidará al cobre metálico hasta Cu^{2+} en condiciones estándar e indica quién es el oxidante y quién el reductor.

Solución:

a) Para el sistema Cu / ácido clorhídrico, debido a que el potencial estándar del par Cu^{2+}/Cu se encuentra por debajo del potencial del par H_2/H^+ , y siempre ocurre que la forma reducida del par de potencial de reducción estándar más negativo o menos positivo, reduce a la forma oxidada del par con potencial de reducción estándar menos negativo o más positivo, se cumple que las semirreacciones redox son:



Para el sistema Cu / ácido nítrico, por la misma razón anterior, es decir, por ser el potencial de reducción estándar del par NO_3^-/NO más positivo que el del par Cu^{2+}/Cu , las semirreacciones redox son:



b) Como se expuso en el apartado anterior, la forma reducida del par con potencial estándar de reducción más negativo o menos positivo, reduce a la forma oxidada del par con potencial estándar de reducción menos negativo o más positivo; o lo que es lo mismo, la forma oxidada del par con potencial estándar de reducción menos negativo o más positivo, oxida a la forma reducida del par con potencial estándar de reducción más negativo o menos positivo. Luego, por cumplir el par NO_3^-/NO la condición anterior, es decir, poseer un potencial estándar de reducción más positivo que el par Cu^{2+}/Cu , el ácido nítrico 1 M es el que provoca la oxidación del cobre metal a Cu^{2+} .

El cobre metal que reduce al ácido nítrico a monóxido de nitrógeno es el agente reductor, y el ácido nítrico que oxida al cobre metálico a Cu^{2+} es el agente oxidante.

PROBLEMA 1.- Se disuelven 12,2 g de ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) en 10 L de agua. Determina:

a) El pH de la disolución si $K_a = 6,65 \cdot 10^{-5}$.

b) Grado de disociación del ácido benzoico.

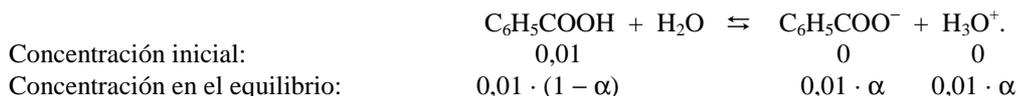
DATOS: $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$.

Solución:

$$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 122 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{a) La concentración molar de la disolución es: } M = \frac{12,2 \text{ g} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}{122 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 10 \text{ L}} = 0,01 \text{ M}.$$

Llamando α al grado de disociación del ácido, la concentración inicial y en el equilibrio de las distintas especies es:



Llevando estos valores de concentración a la constante de acidez del benzoico y operando, se obtiene para α el valor: $K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} \Rightarrow 6,65 \cdot 10^{-5} = \frac{0,01^2 \cdot \alpha^2}{0,01 \cdot (1 - \alpha)}$; despreciando α en el denominador por ser muy pequeño frente a 1, queda:

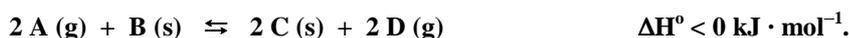
$$6,65 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01 = 0,01^2 \cdot \alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{6,65 \cdot 10^{-5}}{0,01}} = 0,0815, \text{ siendo } [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0815 \cdot 0,01 = 8,15 \cdot 10^{-4},$$

y el pH: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 8,15 \cdot 10^{-4} = 4 - 0,9 = 3,1$

b) El grado de disociación del ácido se obtuvo en el apartado anterior, y expresado en tanto por ciento es $\alpha = 8,15 \%$.

Resultado: a) pH = 3,1; b) $\alpha = 8,15 \%$.

CUESTIÓN 2.- En un cilindro metálico cerrado, se tiene el siguiente proceso químico en equilibrio:



Justifica de un modo razonado el sentido hacia donde se desplazará el equilibrio si:

- Se duplica la presión en el sistema.**
- Se reduce a la mitad la concentración de los reactivos B y C.**
- Se incrementa la temperatura.**

Solución:

El principio de Le Chatelier dice: si en un sistema en equilibrio se modifica algún factor externo, el sistema responde tratando de contrarrestar la alteración producida.

a) Al duplicar la presión disminuye el volumen a la mitad para que siga cumpliéndose la ley de Boyle-Mariotte ($P \cdot V = P' \cdot V'$). La disminución de capacidad del reactor exige que el sistema se desplace en el sentido en el que aparece un menor número de moles (menos cantidad de materia). Ahora bien, como en la constante de equilibrio sólo intervienen gases y el número de moles del gas A es el mismo que el del gas D, es decir, $\Delta n = 0$ para las sustancias gaseosas, el equilibrio no se ve alterado al duplicar la presión. Esto es debido a que la concentración de los sólidos, a una determinada temperatura, depende de su densidad y ésta, al ser constante, hace que la concentración también lo sea.

b) Al depender la concentración de los sólidos de la densidad y ser ésta constante, y no aparecer estos en la constante de equilibrio, no importa la cantidad de sólido en el recipiente, pues al ser siempre constante su concentración, el reducir a la mitad la concentración de los reactivos B y C, ambos sólidos, el equilibrio no se ve afectado.

c) Si se aumenta la temperatura el equilibrio se desplaza, por ser la reacción exotérmica, en el sentido en el que se absorbe el calor suministrado, es decir, en el sentido endotérmico de la reacción, hacia la izquierda. Además, el valor de la constante de equilibrio también se ve afectado.

CUESTIÓN 3.- Define y pon un ejemplo en cada caso:

- Enlace polar.**
- Molécula polar.**
- Molécula apolar con enlaces polares.**

Solución:

a) Enlace polar es aquél en el que el par de electrones compartidos por los dos átomos que lo forma, se encuentra desplazado hacia el átomo más electronegativo, soportando éste una carga parcial negativa y el otro una carga parcial positiva. Un enlace polar es el de la molécula HCl.

b) Molécula polar es aquella que posee un momento dipolar resultante, es decir, que la suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces existentes en la molécula es mayor que cero. Como ejemplo puede ponerse la molécula de agua, H_2O .

c) Molécula apolar con enlaces polares es aquella en la que la resultante de los momentos dipolares de los enlaces es cero. La molécula BCl_3 es un ejemplo de molécula apolar con enlaces polares.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- Al tratar 20 mL de una disolución de nitrato de plata con un exceso de ácido clorhídrico se forman 0,56 g de cloruro de plata y ácido nítrico.

- ¿Cuál es la molaridad de la disolución de nitrato de plata?
- ¿Cuál será la intensidad de corriente necesaria para depositar, por electrólisis, la plata existente en 50 mL de la disolución de nitrato de plata en un tiempo de 2 horas?

DATOS: $A_r(\text{Ag}) = 107,87 \text{ u}$; $1 F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

$$M(\text{AgCl}) = 143,27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) Para determinar la concentración de la disolución de nitrato de plata, hay que conocer los moles de plata disueltos. Para ello, se multiplican los gramos de cloruro de plata precipitados, por los correspondientes factores de conversión y por la relación mol de iones Ag^+ -mol de compuesto:

$$0,56 \text{ g AgCl} \cdot \frac{1 \text{ mol AgCl}}{143,27 \text{ g AgCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{1 \text{ mol AgCl}} = 0,0039 \text{ moles de Ag}^+, \text{ que al encontrarse disueltos}$$

en un volumen de 20 mL de disolución, proporciona a esta una concentración:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,0039 \text{ moles}}{0,020 \text{ L}} = 0,195 \text{ M}.$$

b) En los 50 mL de disolución de nitrato de plata 0,195 M, los moles de iones Ag^+ disueltos son:
 $n(\text{Ag}^+) = M \cdot V = 0,195 \text{ moles} \cdot \cancel{\text{L}^{-1}} \cdot 0,050 \cancel{\text{L}} = 0,00975 \text{ moles}$, a los que corresponde una masa de plata: $0,00975 \text{ moles Ag}^+ \cdot \frac{107,87 \text{ moles Ag}}{1 \text{ mol Ag}^+} = 1,052 \text{ g Ag}$.

Aplicando la correspondiente ecuación de Faraday, sustituyendo las variables por sus valores y operando, se obtiene la intensidad de corriente necesaria para depositar estos gramos de plata:

$$a = \frac{M(\text{Ag}) \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \Rightarrow I = \frac{a \cdot z \cdot F}{M(\text{Ag}) \cdot t} = \frac{1,052 \text{ g} \cdot 1 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \cancel{\text{mol}^{-1}}}{107,87 \text{ g} \cdot \cancel{\text{mol}^{-1}} \cdot 7200 \text{ s}} = 0,131 \text{ C} \cdot \text{s}^{-1} = 0,131 \text{ A}.$$

Resultado: a) $[\text{AgNO}_3] = 0,195 \text{ M}$; b) $0,131 \text{ A}$.

CUESTIÓN 2.- Contesta razonadamente a los siguientes apartados:

- Señala qué se entiende por ecuación de los gases ideales.
- Define qué es presión parcial.
- Enuncia la ley de Dalton o de las presiones parciales.

Solución:

a) Es la ecuación que relaciona la presión, volumen, moles y temperatura de los gases ideales.

b) Presión parcial de un gas en una mezcla, es la presión que dicho gas ejercería si ocupase él solo todo el volumen de la mezcla.

c) La presión total de una mezcla gaseosa es la suma de las presiones parciales de los gases que componen la mezcla.

PROBLEMA 2.- En la combustión de 5,132 g de un hidrocarburo de masa molar aproximada 78 g, se producen 17,347 g de dióxido de carbono y 3,556 g de agua.

- Formula y nombra el hidrocarburo.
- Indica qué productos se obtienen en la oxidación de los aldehídos y en la de los alcoholes secundarios. Pon un ejemplo de cada uno.

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

Solución:

a) Todo el carbono e hidrógeno del hidrocarburo pasa en la combustión a CO_2 y H_2O . Para hallar la fórmula y poder nombrar al hidrocarburo, hay que determinar, a partir de los gramos de CO_2 y H_2O , los moles de átomos de carbono e hidrógeno, que constituyen los subíndices de estos átomos en la fórmula molecular del compuesto.

Los moles de átomos de C y H se obtienen multiplicando las masas de CO_2 y H_2O por sus correspondientes factores de conversión y relación mol de átomos-mol de compuesto.

$$\text{Los moles de átomos de C son: } 17,347 \text{ g } \text{CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{CO}_2}{44 \text{ g } \text{CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } \text{CO}_2} = 0,394 \text{ moles de C.}$$

$$\text{Los moles de átomos de H son: } 3,556 \text{ g } \text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}}{18 \text{ g } \text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{2 \text{ moles H}}{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}} = 0,395 \text{ moles de H.}$$

Por no poder ser los subíndices números decimales, se dividen los moles obtenidos por el menor, resultando los valores: C: $\frac{0,394}{0,394} = 1$; H: $\frac{0,395}{0,394} = 1$, siendo la fórmula empírica del hidrocarburo

CH, cuya masa molar es 13 g. La fórmula molecular del compuesto es $(\text{CH})_n$, obteniéndose n dividiendo la masa molar del compuesto entre la de su fórmula empírica, resultando: $n = \frac{M[(\text{CH})_n]}{M(\text{CH})} = \frac{78 \text{ g}}{13 \text{ g}} = 6$.

Luego la fórmula de hidrocarburo es C_6H_6 siendo su nombre benceno.

b) La oxidación de los aldehídos produce ácidos, mientras que la de los alcoholes secundarios da lugar a cetonas. Son ejemplos los siguientes:



Resultado: a) C_6H_6 , benceno.