

UNIVERSIDADES PÚBLICAS DE LA COMUNIDAD DE MADRID
PRUEBA DE ACCESO A LAS ENSEÑANZAS UNIVERSITARIAS OFICIALES DE GRADO

Curso 2009-2010

MATERIA: QUIMICA

INSTRUCCIONES Y CRITERIOS GENERALES DE CALIFICACIÓN

La prueba consta de dos opciones, A y B, y el alumno deberá optar por una de las opciones y resolver las tres cuestiones y los dos problemas planteados en ella, sin que pueda elegir cuestiones o problemas de diferentes opciones. Cada cuestión o problema puntuará sobre un máximo de dos puntos. No se contestará ninguna pregunta en este impreso.

TIEMPO: una hora y treinta minutos

OPCIÓN A

Cuestión 1A.- Considere las sustancias: cloruro de potasio, agua, cloro y sodio.

- Indique el tipo de enlace que presenta cada una de ellas.
- Escriba las configuraciones de Lewis de aquellas que sean covalentes.
- Justifique la polaridad del enlace en las moléculas covalentes.
- Justifique la geometría y el momento dipolar de la molécula de agua.

Puntuación máxima por apartado: 0.5 puntos.

Solución.

a. El tipo de enlace entre átomos se puede clasificar en función de los átomos que lo forman.

- Metal / no-metal: Iónico
- No-metal / no-metal: Covalente
- Metal / Metal: Metálico

KCl: Metal / no-metal: **Iónico**
H₂O: No-metal / no-metal: **Covalente**
Cl₂: No-metal / no-metal: **Covalente**
Na: Metal / Metal: **Metálico**

b. Las estructuras de Lewis no justifican la geometría de las moléculas, solo ilustran de manera cuantitativa cómo comparten electrones los distintos átomos que forman los enlaces covalentes que dan lugar a la formación de las moléculas.

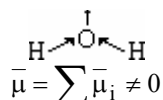
- Cl₂: $\text{Cl} \text{---} \text{Cl}$
- H₂O: $\text{H} \text{---} \text{O} \text{---} \text{H}$

c. La polaridad de un enlace es función de la diferencia de electronegatividad entre los átomos que forman el enlace, a mayor diferencia de electronegatividad, mayor polaridad del enlace.

- Cl-Cl: enlace apolar por ser los dos átomos iguales.
- H-O: Enlace polar, el oxígeno es más electronegativo que el hidrógeno, el par electrónico compartido se desplaza hacia el oxígeno generando fracciones de carga negativas y positivas sobre el oxígeno y el hidrógeno respectivamente, lo cual genera un momento dipolar entre los átomos y polariza el enlace

d. H₂O: Molécula angular covalente polar en la que el O (átomo central), forma cuatro orbitales híbridos sp³ (disposición tetraédrica, ángulo $\cong 109,5^\circ$), empleando dos orbitales híbridos para formar enlace σ con los hidrógenos, y los otros dos quedan ocupados por pares de e⁻ no compartidos. Por la teoría de R.P.E.C.V., el átomo central queda rodeado por cuatro nubes electrónicas y se une a dos núcleos, molécula angular.

El enlace H-O está polarizado y los momentos dipolares que generan se suman a los momentos que generan los pares de e⁻ no compartidos.



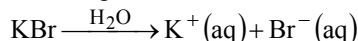
Cuestión 2A.- Nombre los siguientes compuestos e indique si disoluciones acuosas de los mismos serían ácidas, básicas o neutras. Justifique las respuestas mediante las ecuaciones iónicas que correspondan en cada caso:

- a) KBr b) Li₂CO₃ c) Na₂S d) NH₄NO₃

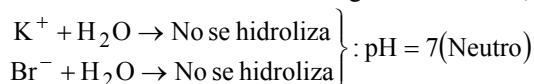
Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos

Solución.

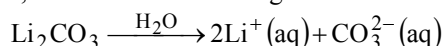
a. KBr ≡ Bromuro potásico o bromuro de potasio, sal iónica soluble en agua.



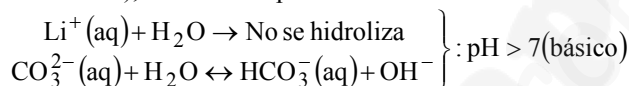
El catión potasio es un ácido conjugado débil porque procede de una base fuerte, hidróxido potásico, por lo tanto no se hidroliza. El anión bromuro es una base conjugada débil por que procede de un ácido fuerte, ácido bromhídrico, tampoco se hidroliza. Al no hidrolizarse ningún ión de la sal, la disolución es neutra, pH = 7.



b. Li₂CO₃ ≡ Carbonato de litio, sal iónica soluble en agua.

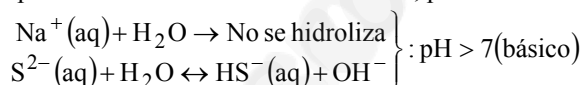


El catión litio es un ácido conjugado débil porque procede de una base fuerte, hidróxido de litio, por lo tanto no se hidroliza. El anión carbonato es una base conjugada fuerte por que procede de un ácido muy débil, carbonato ácido (hidrogeno carbonato), se hidroliza produciendo una la disolución básica, pH > 7.



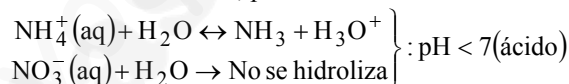
c. Na₂S ≡ Sulfuro de sodio sal iónica soluble

El catión sodio es un ácido conjugado débil porque procede de una base fuerte, hidróxido de sodio, por lo tanto no se hidroliza. El anión sulfuro es una base conjugada fuerte por que procede de un ácido muy débil, ácido sulfhídrico, se hidroliza produciendo una la disolución básica, pH > 7.



d. NH₄NO₃ ≡ Nitrato amónico sal iónica soluble

El catión amonio es un ácido conjugado fuerte porque procede de una base débil, amoniaco, por lo tanto se hidroliza. El anión nitrato es una base conjugada débil por que procede de un ácido fuerte, ácido nítrico, no se hidroliza produciendo una la disolución ácida, pH < 7.

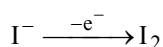
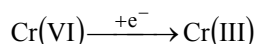
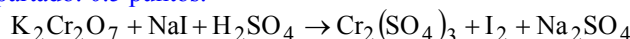


Cuestión 3A.- El dicromato de potasio oxida al yoduro de sodio en medio ácido sulfúrico originándose, entre otros, sulfato de sodio, sulfato de cromo (III) y yodo.

- Formule las semirreacciones de oxidación y reducción.
- Formule la reacción iónica y diga cuáles son las especies oxidante y reductora.
- Formule la reacción molecular.
- Justifique si el dicromato de potasio oxidaría al cloruro de sodio.

Datos. E°(Cr₂O₇²⁻ / Cr³⁺) = 1,33 V; E°(Cl₂ / Cl⁻) = 1,36 V

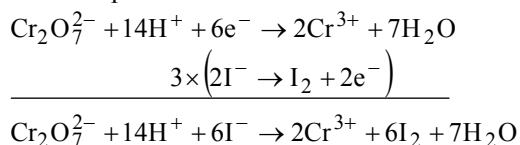
Puntuación máxima por apartado: 0.5 puntos.



a. Se ajustan las semireacciones en medio ácido

- Semireacción de reducción: Cr₂O₇²⁻ + 14H⁺ + 6e⁻ → 2Cr³⁺ + 7H₂O
- Semireacción de oxidación: 2I⁻ → I₂ + 2e⁻

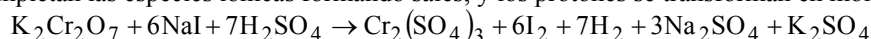
- b. Se combinan las semireacciones para eliminar los electrones.



Oxidante $\equiv \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Reductor $\equiv \text{NaI}$

- c. Se completan las especies iónicas formando sales, y los protones se transforman en moléculas de ácido.



- d. Para que un proceso red-ox sea espontáneo, el potencial debe ser positivo ($\Delta G = -nFE$). El potencial de un proceso red-ox es la suma de los potenciales de cada una de las semirreacciones.

$$\begin{aligned} E^\circ &= E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) + E^\circ(\text{Cl}^- / \text{Cl}_2) = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) + (-E^\circ(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-)) \\ E^\circ &= 1,33 + (-1,36) = -0,03\text{v} < 0 \end{aligned}$$

Proceso no espontáneo

Problema IA.- El etanol se utiliza como alternativa a la gasolina en algunos motores de vehículos.

- a) Escriba la reacción ajustada de combustión del etanol para dar dióxido de carbono y agua, y calcule la energía liberada cuando se quema una cantidad de etanol suficiente para producir 100 L de dióxido de carbono, medido 1 atm y 25 °C
- b) Calcule la energía necesaria para romper todos los enlaces de una molécula de etanol, expresando el resultado en eV.

Datos. $N_a = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $\text{eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

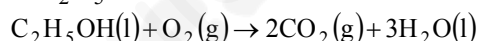
Energías de enlace ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$): C-C : 347; C-O : 351; C-H : 414; O-H : 460

ΔH_f° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$): etanol (l) = -277,6; agua (l) = -285,8; dióxido de carbono (g) = -393,5

Puntuación máxima por apartado: 1 puntos.

Solución.

- a. Etanol $\equiv \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} \equiv \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$



Entalpía de reacción: $\Delta H_R^\circ = \sum p_i \cdot \Delta H_{f_i}^\circ (\text{Productos}) - \sum r_i \cdot \Delta H_{f_i}^\circ (\text{Reactivos})$

$$\Delta H_R^\circ = 2\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 3\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \left[\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})) + 3\Delta H_f^\circ(\text{O}_2(\text{g})) \right]$$

$$\Delta H_R^\circ = 2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,8) - [-277,6] = -1366,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Reacción **exotérmica**.

Para calcular el calor liberado cuando se han producido 100 L de CO_2 es conveniente formular la ecuación termoquímica y establecer los factores de conversión necesarios.

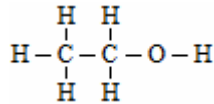


$$\frac{Q}{\text{CO}_2} = \frac{1366,8}{2}; \quad \Delta Q = \frac{1366,8 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} \cdot n(\text{CO}_2)$$

Teniendo en cuenta el estado de agregación del dióxido de carbono, se calcula el calor liberado en el proceso:

$$\Delta Q = \frac{1366,8}{2} \cdot \frac{P \cdot V(\text{CO}_2)}{R \cdot T} = \frac{1366,8}{2} \cdot \frac{1 \cdot 100}{0,082 \cdot 298} = 2796,7 \text{ kJ}$$

b. Para calcular la energía necesaria para romper todos los enlaces de una molécula de etanol, es conveniente representar su fórmula desarrollada.



$$E = E(\text{C}-\text{C}) + 5E(\text{C}-\text{H}) + E(\text{C}-\text{O}) + E(\text{O}-\text{H})$$

$$E = 347 + 5 \cdot 414 + 351 + 460 = 3228 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E = 3228 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kJ}} \cdot \frac{1}{6,022 \times 10^{23} \text{ atomos}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{1,6 \times 10^{-19} \text{ J}} \frac{\text{eV}}{\text{J}} = 33,5 \text{ eV/at}$$

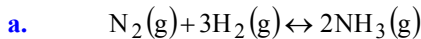
Problema 2A.- En un recipiente de 14 L de volumen se introducen 3,2 moles de nitrógeno y 3 moles de hidrógeno. Cuando se alcanza el equilibrio a 200°C se obtienen 1,6 moles de amoníaco.

- Formule y ajuste la reacción.
- Calcule el número de moles de H_2 y de N_2 en el equilibrio.
- Calcule los valores de las presiones parciales en el equilibrio de H_2 , N_2 y NH_3
- Calcule K_c y K_p a 200°C.

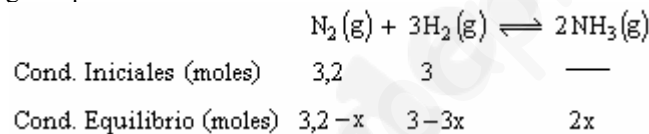
Dato. $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos

Solución.



b. Para calcular el número de moles en el equilibrio se plantea el cuadro de reacción definiendo x como el número de moles de nitrógeno que reaccionan.



Sabiendo que el número de moles de NH_3 en el equilibrio ($2x$) es 1,6, se calcula x.

$$2x = 1,6 \quad ; \quad x = 0,8 \text{ mol}$$

Conocidos los moles de nitrógeno que han reaccionado, se pueden calcular los moles de cada componente en el equilibrio.

$$n(\text{N}_2)_{\text{eq}} = 3,2 - 0,8 = 2,4 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2)_{\text{eq}} = 3 - 3 \cdot 0,8 = 0,6 \text{ mol}$$

$$n(\text{NH}_3)_{\text{eq}} = 1,6 \text{ mol}$$

c. Aplicando la ecuación de gases ideales a cada componentes de la mezcla gaseosa, se calculan las presiones parciales.

$$P_i \cdot V = n_i RT$$

Donde P_i es la presión parcial de componente i y n_i los moles de dicho componente.

$$P_{\text{N}_2} = \frac{n(\text{N}_2) \cdot RT}{V} = \frac{2,4 \cdot 0,082 \cdot 473}{14} = 6,65 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{n(\text{H}_2) \cdot RT}{V} = \frac{0,6 \cdot 0,082 \cdot 473}{14} = 1,66 \text{ atm}$$

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{n(\text{NH}_3) \cdot RT}{V} = \frac{1,6 \cdot 0,082 \cdot 473}{14} = 4,43 \text{ atm}$$

d. Con los datos obtenidos en el apartado c se calcula el valor de K_p ,

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3} = \frac{4,43^2}{6,65 \cdot 1,66^3} = 0,65$$

Conocido K_p se calcula K_c mediante la relación entre ellas.

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n(g)}$$
$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n(g)}} = \frac{0,65}{(0,082 \cdot 473)^{2-4}} = 970,5$$

OPCIÓN B

Cuestión 1B.- Considerando los elementos Na, Mg, Si y Cl:

- Indique los números cuánticos del electrón más externo del Na.
- Ordene los elementos por orden creciente de radio atómico y justifique la respuesta.
- Ordene los elementos por orden creciente de su primer potencial de ionización y justifique la respuesta.
- Escriba la configuración electrónica de la especies Na^+ , Mg^{2+} , Si y Cl^-

Puntuación máxima por apartado: 0.5 puntos.

Solución.

a. Configuración electrónica del Na: $1s^2; 2s^2 2p^6; 3s^1$.
Números cuánticos del electrón ubicado en el orbital $3s^1$:

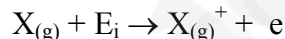
- Número cuántico principal: $n = 3$
- Número cuántico secundario o azimutal: $l = 0$
- Número cuántico magnético: $m = 0$
- Número cuántico del spin: $s = \pm \frac{1}{2}$

$$3s^1: \left(1, 0, 0, \pm \frac{1}{2}\right)$$

b. Radio atómico: es la mitad de la distancia entre los núcleos de dos átomos idénticos que están unidos. En los periodos cortos el radio atómico disminuye al aumentar Z, desde el elemento alcalino hasta el halógeno, aumentando al pasar al gas noble inmediato y al periodo siguiente. Esto se debe al aumento progresivo de la carga nuclear, que atrae cada vez con más fuerza a los electrones periféricos, provocando la correspondiente contracción a lo largo del periodo. Todos los elementos pertenecen a un mismo periodo ($n = 3$, periodo corto).

$$\text{Cl} < \text{Si} < \text{Mg} < \text{Na}$$

c. Se denomina primera energía de ionización, E_i , a la energía mínima necesaria para separar un electrón de un átomo neutro gaseoso en su estado fundamental.



En un periodo, la energía de ionización aumenta al aumentar el número atómico (de izquierda a derecha) debido al aumento de la carga nuclear y por consiguiente, de la fuerza de atracción del núcleo sobre sus electrones externos. En un grupo, aumenta al disminuir el número atómico (hacia arriba), cuanto menor sea el número atómico, más próximos estarán los electrones externos del núcleo y mayor será la fuerza de atracción sobre ellos.

$$\text{Na} < \text{Mg} < \text{Si} < \text{Cl}$$

- d.**
- Na^+ : $1s^2; 2s^2 2p^6; 3s^0$
 - Mg^{2+} : $1s^2; 2s^2 2p^6; 3s^0$
 - Si: $1s^2; 2s^2 2p^6; 3s^2 3p^2$
 - Cl^- : $1s^2; 2s^2 2p^6; 3s^2 3p^6$

Cuestión 2B.- La síntesis del amoníaco según la reacción en fase gaseosa, $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$, es un buen ejemplo para diferenciar factores cinéticos y termodinámicos.

- Escriba la expresión para calcular la entalpía de esta reacción en función de las entalpías de formación y justifique que dicha reacción es exotérmica.
- Justifique, desde el punto de vista termodinámico, que dicha reacción está favorecida a bajas temperaturas.
- Justifique, desde el punto de vista cinético, que dicha reacción está favorecida a altas temperaturas.
- Escriba la expresión para K_p en función de la presión total.

Dato. $\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) < 0$

Puntuación máxima por apartado: 0.5 puntos.

Solución.

a. Por ser la entalpía una función de estado, sus variaciones solo son función de las condiciones iniciales y finales.

$$\text{Entalpía de reacción: } \Delta H_R^\circ = \sum p_i \cdot \Delta H_{f_i}^\circ (\text{Productos}) - \sum r_i \cdot \Delta H_{f_i}^\circ (\text{Reactivos})$$

$$\Delta H_R^\circ = 2\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3(g)) - [\Delta H_f^\circ(\text{N}_2(g)) + 3\Delta H_f^\circ(\text{H}_2(g))]$$

Teniendo en cuenta que por convenio, la entalpía de formación de los elementos en estado natural es cero ($\Delta H_f^\circ(\text{N}_2(\text{g})) = \Delta H_f^\circ(\text{H}_2(\text{g})) = 0$), y según los datos del enunciado, la entalpía de formación del amoníaco es negativa:

$$\Delta H_R^\circ = 2\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) - [0 + 3 \cdot 0] = 2\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) < 0$$

Reacción exotérmica.

b. El criterio de espontaneidad de una reacción química es el signo de la variación de energía libre.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

En el apartado anterior se ha demostrado que la reacción es exotérmica ($\Delta H < 0$), y además, teniendo en cuenta que en el proceso disminuye el número de moles gaseosos, la variación de entropía también es negativa ($\Delta S < 0$, el sistema se ordena).

En las reacciones en las que la variación de entalpía y entropía tienen el mismo signo, la espontaneidad de la reacción depende de la temperatura, a temperatura baja, $\Delta G < 0$ y el proceso es espontáneo, mientras que a temperatura alta $\Delta G > 0$ y el proceso es no espontáneo.

Desde el punto de vista termodinámico, la reacción es espontánea a bajas temperaturas, siendo a estas temperaturas cuando la reacción este favorecida

c. Según la ecuación de Arrhenius, la constante de velocidad es exponencialmente directa a la temperatura, a mayor temperatura, mayor valor de la constante

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Teniendo en cuenta que la velocidad de reacción es directamente proporcional, a mayor temperatura, mayor valor de la constante cinética, y a mayor valor de la constante cinética, mayor velocidad de reacción

d. Para la reacción $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$, la constante de equilibrio en función de las presiones tiene la expresión:

$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}$$

Cuestión 3B.- Considere las siguientes reacciones químicas:



- Dibuje un diagrama entálpico para cada una de las reacciones, justificando los dibujos.
- Considerando que las dos reacciones anteriores tienen variación de entropía negativa ($\Delta S < 0$), indique razonadamente cuál de ellas no puede ser espontánea a ninguna temperatura.

Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

Solución.

a. Por ser la entalpía una función de estado, sus variaciones solo son función de las condiciones iniciales y finales.

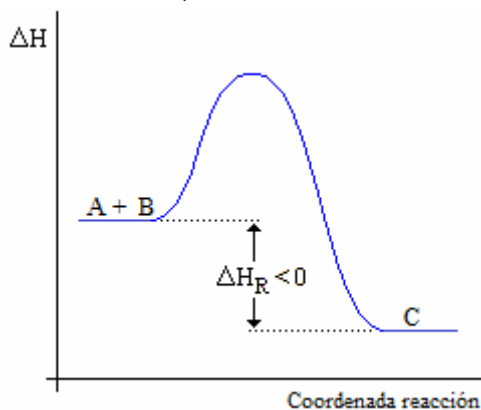
$$\text{Entalpía de reacción: } \Delta H_R^\circ = \sum p_i \cdot \Delta H_{f_i}^\circ (\text{Productos}) - \sum r_i \cdot \Delta H_{f_i}^\circ (\text{Reactivos})$$

Para la reacción I:

$$\Delta H_R^\circ = \sum p_i \cdot \Delta H_{f_i}^\circ (\text{Productos}) - \sum r_i \cdot \Delta H_{f_i}^\circ (\text{Reactivos}) < 0$$

$$\sum p_i \cdot \Delta H_{f_i}^\circ (\text{Productos}) < \sum r_i \cdot \Delta H_{f_i}^\circ (\text{Reactivos})$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}) < \Delta H_f^\circ(\text{A}) + \Delta H_f^\circ(\text{B})$$

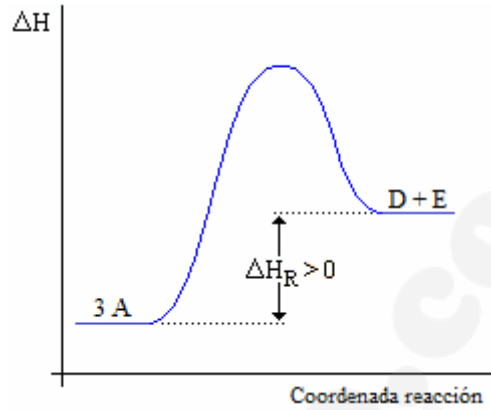


Para la reacción II:

$$\Delta H_R^\circ = \sum p_i \cdot \Delta H_{f_i}^\circ (\text{Productos}) - \sum r_i \cdot \Delta H_{f_i}^\circ (\text{Reactivos}) > 0$$

$$\sum p_i \cdot \Delta H_{f_i}^\circ (\text{Productos}) > \sum r_i \cdot \Delta H_{f_i}^\circ (\text{Reactivos})$$

$$\Delta H_f^\circ (D) + \Delta H_f^\circ (E) < 3 \cdot \Delta H_f^\circ (A)$$



b. Para que la espontaneidad de la reacción no depende de la temperatura los signos de la variación de entalpía y variación de entropía debe ser distintos, presentándose dos casos diferentes:

- $$\left. \begin{array}{l} \Delta H > 0 \\ \Delta S < 0 \end{array} \right\} : \Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0 \text{ a cualquier temperatura} \Rightarrow \text{Reacción no espontánea a cualquier temperatura.}$$
- $$\left. \begin{array}{l} \Delta H < 0 \\ \Delta S > 0 \end{array} \right\} : \Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \text{ a cualquier temperatura} \Rightarrow \text{Reacción espontánea a cualquier temperatura.}$$

La reacción II cumple las condiciones necesarias para no ser espontánea a cualquier temperatura

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H_{II} > 0 \\ \Delta S_{II} < 0 \end{array} \right\} : \Delta G_{II} = \Delta H - T\Delta S > 0 \text{ No espontánea a cualquier temperatura}$$

Problema 1B.- El cadmio metálico reacciona con ácido nítrico concentrado produciendo monóxido de nitrógeno como uno de los productos de la reacción:

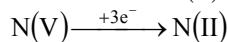
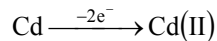
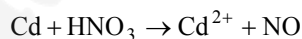
- Escriba y ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción, así como la ecuación molecular global.
- Calcule el potencial de la reacción y justifique si la reacción se produce de manera espontánea.
- ¿Qué volumen de ácido nítrico 12 M es necesario para consumir completamente 20,2 gramos de cadmio?

Datos. Masa atómica de Cd = 112; $E^\circ (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0) = -0,40 \text{ V}$, $E^\circ (\text{NO}_3^- / \text{NO}) = 0,96 \text{ V}$

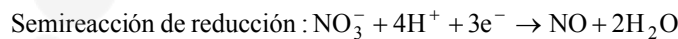
Puntuación máxima por apartado: a) y c) 0,75 puntos, y b) 0,5 puntos.

Solución.

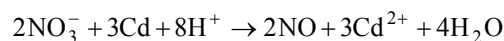
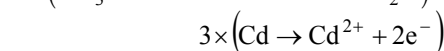
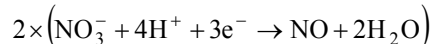
Se nos plantea a justar la siguiente reacción red-ox:



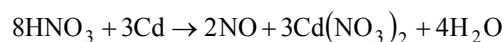
a. Semirreacciones iónicas en medio ácido:



Reacción iónica global: se combinan las semirreacciones iónicas para eliminar los electrones



Conocida la reacción iónica global se obtiene la molecular completando los iones que se transforman en ácidos y sales. Teniendo en cuenta que el ácido que se va a emplear es el ácido nítrico, las sales que se formarán serán nitratos.



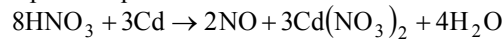
- b. El potencial de un proceso red-ox es la suma de los potenciales de cada una de las semirreacciones.

$$E^{\circ} = E^{\circ}(\text{NO}_3^- / \text{NO}) + E^{\circ}(\text{Cd} / \text{Cd}^{2+}) = E^{\circ}(\text{NO}_3^- / \text{NO}) + (-E^{\circ}(\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}))$$

$$E^{\circ} = 0,96 + (-0,40) = 1,36 \text{ v} > 0$$

Para que un proceso red-ox sea espontáneo, el potencial debe ser positivo ($\Delta G = -nFE$). **Reacción espontánea.**

- c. Este apartado se resuelve por estequiometría.



El factor de conversión entre el cadmio y el ácido nítrico es:

$$\frac{\text{HNO}_3}{\text{Cd}} = \frac{8}{3} \Rightarrow n(\text{HNO}_3) = \frac{8}{3} n(\text{Cd})$$

Teniendo en cuenta el estado de agregación de cada uno de los reactivos (ácido nítrico en disolución y cadmio en sólido):

$$M(\text{HNO}_3) \cdot V(\text{HNO}_3) = \frac{m(\text{Cd})}{M(\text{Cd})} : 12 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot V(\text{HNO}_3) = \frac{20,2 \text{ g}}{112 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

$$V(\text{HNO}_3) = 0,015 \text{ L} = 15 \text{ mL}$$

Problema 2B.- Una disolución acuosa 0,2 M del ácido cianhídrico HCN está ionizada un 0,16 %. Calcule:

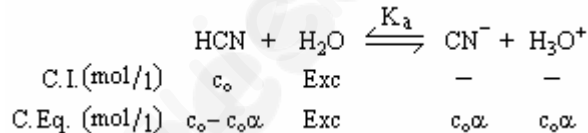
- a) La constante de acidez.
b) El pH y la concentración de OH^- de la disolución.

Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

Solución.

- a. Se pide calcular la constante de acidez de un ácido débil conocida su concentración inicial y su grado de ionización en tanto por ciento ($\alpha = 0,16 \times 10^{-2} = 1,6 \times 10^{-3}$).

El ácido cianhídrico se disocia según el siguiente cuadro de reacción:



Aplicando la ley de Ostwald al equilibrio de ionización y sustituyendo las concentraciones por sus expresiones en función de la concentración inicial (c_0) y el grado de ionización (α), se obtiene una expresión de la constante de acidez en función de los datos del enunciado (c_0 y α):

$$K_a = \frac{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]} = \frac{c_0\alpha \cdot c_0\alpha}{c_0 - c_0\alpha} = \frac{c_0\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0,2 \cdot (1,6 \times 10^{-3})^2}{1 - 1,6 \times 10^{-3}} = 5,1 \times 10^{-7}$$

- b. Por definición de pH:

$$\left. \begin{array}{l} \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \\ [\text{H}_3\text{O}^+] = c_0\alpha = 0,2 \cdot 1,6 \times 10^{-3} = 3,2 \times 10^{-4} \end{array} \right\} \text{pH} = -\log 3,2 \times 10^{-4} = 3,5$$

La concentración de oxidrilos (OH^-) se puede calcular a partir de la constante de ionización de agua ($K_w = 10^{-14}$), o mediante el pOH ($\text{pH} + \text{pOH} = 14$)

- $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] : [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{3,2 \cdot 10^{-4}} = 3,1 \times 10^{-11} \text{ M}$
- $\text{pH} + \text{pOH} = 14 ; \text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 3,5 = 10,5$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \Leftrightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-10,5} = 3,1 \times 10^{-11} \text{ M}$$