

UNIVERSIDADES PÚBLICAS DE LA COMUNIDAD DE MADRID
PRUEBA DE ACCESO A LAS ENSEÑANZAS UNIVERSITARIAS OFICIALES DE GRADO
Septiembre 2011

MATERIA: QUÍMICA

INSTRUCCIONES GENERALES Y VALORACIÓN

La prueba consta de dos opciones, A y B, Y el alumno deberá escoger una de las opciones y resolver las cinco preguntas planteadas en ella, sin que pueda elegir preguntas de diferentes opciones. Cada pregunta puntuará sobre un máximo de dos puntos. No se contestará ninguna pregunta en este impreso.

TIEMPO: una hora y treinta minutos

OPCIÓN A

Pregunta 1A.- Para los elementos A, B, C y D, de números atómicos 3, 10, 20 y 35, respectivamente:

- Escriba la configuración electrónica de cada uno de ellos.
- Indique su situación en la tabla periódica (periodo y grupo).
- Justifique si los siguientes números cuánticos pueden corresponder a los electrones más externos de alguno de ellos, indicando a cual: (2, 1, 0, +1/2); (3, 0, 1, +1/2); (3, 2, 1, +1/2); (4, 1, 1, +1/2).
- Justifique cual de estos elementos tiene la menor reactividad química.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

- Z = 3: $1s^2 2s^1 \equiv$ Litio (Li)
 - Z = 10: $1s^2 2s^2 2p^6 \equiv$ Neón (Ne)
 - Z = 20: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 \equiv$ Calcio (Ca)
 - Z = 35: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5 \equiv$ Bromo (Br)
- Z = 3 (Litio). 2º Periodo, grupo 1 (Metales alcalinos).
 - Z = 10 (Neón) 2º Periodo, grupo 18 (Gases nobles)
 - Z = 20 (Calcio) 4º Periodo, grupo 2 (Metales alcalinoterreos)
 - Z = 35 (Bromo) 4º Periodo, grupo 17 (Halógenos)
- (2, 1, 0, +1/2) Subnivel 2p, puede corresponder a los electrones externos del Neón
 - (3, 0, 1, +1/2) Subnivel 3s, no corresponde a ninguno de los elementos.
 - (3, 2, 1, +1/2) Subnivel 3d, no corresponde a ninguno de los elementos.
 - (4, 1, 1, +1/2) Subnivel 4p, puede corresponder a los electrones externos del Bromo.
- El gas noble es el que menos tendencia tiene a reaccionar debido a que ya tiene completa la capa de valencia, y por tanto no tiene tendencia ni a ganar ni a perder electrones.

Pregunta 2A.- Las siguientes afirmaciones son todas falsas. Reescribálas para que sean correctas, justificando los cambios realizados:

- Una disolución acuosa 0,01 M de ácido nítrico tiene pH = 4.
- Un ácido muy débil ($K_a < 10^{-8}$) en disolución acuosa da lugar a un pH ligeramente superior a 7.
- El valor de la constante de basicidad de la piridina ($K_b = 1,6 \times 10^{-9}$) es 4 veces el de la anilina ($K_b = 4 \times 10^{-10}$) y, a igualdad de concentraciones, su grado de disociación es 4 veces mayor.
- Para aumentar una unidad el pH de una disolución acuosa de NaOH es necesario duplicar su concentración.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

a. El ácido nítrico es un ácido fuerte, se disocia totalmente, y la concentración de protones coincide con la concentración inicial del ácido.

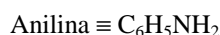
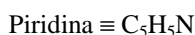
$$[H_3O^+] = [HNO_3] = 0,01M ; pH = -\log[H_3O^+] = -\log(0,01) = 2$$

Si la concentración de un ácido fuerte es 10^{-2} M, el pH de la disolución será 2.

b. Un ácido por muy débil que sea siempre da un pH inferior a 7. Si la concentración de protones procedentes de la disociación del ácido es inferior a 10^{-7} , habrá que sumar la concentración de protones procedentes de la autoionización del agua (10^{-7}), obteniendo una concentración de protones mayor que 10^{-7} y un pH menor que 7.

c. Para ácidos y bases extremadamente débiles ($K_i < 10^{-8}$) y en concentraciones no muy diluidas, el grado de disociación se puede relacionar con la constante de ionización por la expresión:

$$K_i = c_o \alpha^2$$



$$K_b(C_5H_5N) = c_o \alpha_{C_5H_5N}^2$$

$$K_b(C_6H_5NH_2) = c_o \alpha_{C_6H_5NH_2}^2$$

Comparando: $\frac{K_b(C_5H_5N)}{K_b(C_6H_5NH_2)} = \frac{c_o \alpha_{C_5H_5N}^2}{c_o \alpha_{C_6H_5NH_2}^2}$

Teniendo en cuenta que $K_b(C_5H_5N) = 4 \cdot K_b(C_6H_5NH_2)$

$$\frac{4 \cdot K_b(C_6H_5NH_2)}{K_b(C_6H_5NH_2)} = \frac{\alpha_{C_5H_5N}^2}{\alpha_{C_6H_5NH_2}^2}$$

$$\frac{\alpha_{C_5H_5N}^2}{\alpha_{C_6H_5NH_2}^2} = 4 ; \alpha_{C_5H_5N} = \sqrt{4 \cdot \alpha_{C_6H_5NH_2}^2} = 2\alpha_{C_6H_5NH_2}$$

A igualdad de concentración, el grado de disociación de la piridina será el doble que el de la anilina.

d. Las bases fuertes como el NaOH en disolución acuosa se disocian totalmente, dando una concentración de oxidrilos (OH^-) igual a la concentración de la base.

$$\left. \begin{aligned} pH &= -\log[H_3O^+] \\ K_w &= [H_3O^+] \cdot [OH^-] \end{aligned} \right\} : pH(NaOH) = -\log\left(\frac{K_w}{[OH^-]}\right)$$

Si se duplica la concentración de la base, se duplica la concentración de oxidrilos.

$$pH'(NaOH) = -\log\left(\frac{K_w}{2[OH^-]}\right) = -\log\left(\frac{K_w}{[OH^-]}\right) - \log\left(\frac{1}{2}\right) = -\log\left(\frac{K_w}{[OH^-]}\right) + \log 2$$

$$pH'(NaOH) = pH(NaOH) + \log 2$$

Si se duplica la concentración de NaOH, el pH aumenta en $\log 2$ unidades.

Pregunta 3A.- Se intenta oxidar cobre metálico ($Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$) por reacción con ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. Considerando los potenciales indicados:

- Escriba y ajuste las semirreacciones de reducción de los tres ácidos.
- Calcule E° para las reacciones de oxidación del cobre con los tres ácidos y justifique que solo una de ellas es espontánea.

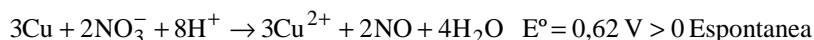
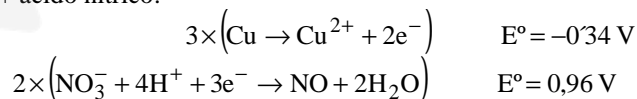
Datos. $E^\circ(Cl_2/Cl^-) = 1,36 V$; $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 V$; $E^\circ(NO_3^-/NO) = 0,96 V$; $E^\circ(SO_4^{2-}/SO_2) = 0,17 V$.

Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

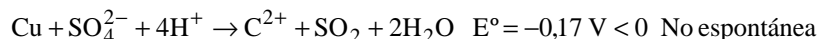
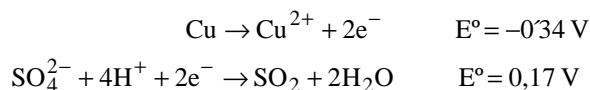
Solución.

- $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^- \quad E^\circ = 1,36 V$
 $NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O \quad E^\circ = 0,96 V$
 $SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow SO_2 + 2H_2O \quad E^\circ = 0,17 V$

b. - Cobre + ácido nítrico:



- Cobre + ácido sulfúrico:



- Cobre + ácido clorhídrico.

El cobre no se puede oxidar en presencia de ácido clorhídrico debido a que el cloro en el ácido clorhídrico está en su mínimo estado de valencia (-1) y no puede aceptar más electrones.

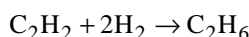
Pregunta 4A.- El acetileno o etino (C₂H₂) se hidrogena para producir etano. Calcule a 298 K:

- La entalpía estándar de la reacción.
- La energía de Gibbs estándar de reacción.
- La entropía estándar de reacción.
- La entropía molar del hidrogeno.

Datos a 298 K	$\Delta H_f^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G_f^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
C ₂ H ₂	227	209	200
C ₂ H ₆	- 85	- 33	230

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.



a. Por ser la entalpía una función de estado, sus variaciones solo dependen de las condiciones iniciales y finales, para una reacción química:

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

r_i y p_i son los coeficientes estequiométricos de reactivos y productos.

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) - [\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) + 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2)] = -85 - (227 + 2 \cdot 0) = -312 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ Reacción exotérmica.}$$

Por tratarse de un elemento en estado natural, $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2) = 0$

b. La energía de Gibbs es una función de estado, y su variación en una reacción también se hace como diferencia entre productos y reactivos.

$$\Delta G_R^\circ = \sum p_i \cdot \Delta G_{f_i}^\circ (\text{Productos}) - \sum r_i \cdot \Delta G_{f_i}^\circ (\text{Reactivos})$$

$$\Delta G_R^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) - [\Delta G_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) + 2\Delta G_f^\circ(\text{H}_2)] = -33 - (209 + 2 \cdot 0) = -242 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ Reacción espontánea}$$

Por tratarse de un elemento en estado natural, $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2) = 0$

c. Aunque la entropía también es una función de estado, su variación en la reacción no se puede hacer como diferencia entre productos y reactivos ya que desconocemos el valor de la entropía molar de hidrógeno, por lo que la calculamos por la definición de energía Gibbs.

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T \cdot \Delta S_R^\circ ; \Delta S_R^\circ = \frac{\Delta H_R^\circ - \Delta G_R^\circ}{T} = \frac{-312 - (-242)}{298} = -0,235 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta S_R^\circ = -235 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ El sistema se ordena}$$

d. La entropía molar del hidrógeno se despeja de la expresión:

$$\Delta S_R^\circ = \sum p_i \cdot S_i^\circ (\text{Productos}) - \sum r_i \cdot S_i^\circ (\text{Reactivos})$$

$$\Delta S_R^\circ = S^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) - [S^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) + 2S^\circ(\text{H}_2)]$$

$$S^\circ(\text{H}_2) = \frac{1}{2} (S^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) - S^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) - \Delta S_R^\circ) = \frac{1}{2} (230 - 200 - (-235)) = 132,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Pregunta 5A.- Cuando se ponen 0,7 moles de N₂O₄ en un reactor de 10 L a 359 K se establece el equilibrio N₂O₄ (g) ↔ 2 NO₂ (g) y la presión es de 3,3 atm. Calcule:

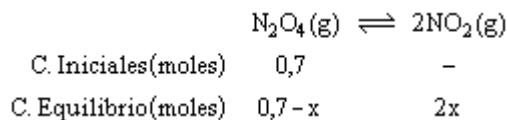
- La concentración molar de todas las especies en el equilibrio.
- El valor de Kc.
- Si el sistema se comprime hasta reducir el volumen a 8 L ¿cual sería la presión total en el equilibrio?

Dato. R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹.

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

Solución.

a. Para resolver el problema es conveniente plantear el siguiente cuadro de reacción, donde x representa los moles de N₂O₄ que se disocian.



El número total de moles en el equilibrio es la suma de los moles de N_2O_4 y de NO_2 .

$$n_{\text{T}}(\text{eq}) = n(\text{N}_2\text{O}_4)_{\text{Eq}} + n(\text{NO}_2)_{\text{Eq}} = 0,7 - x + 2x = 0,7 + x$$

El número de moles en el equilibrio, se puede calcular mediante la ecuación de gases ideales conocidas las condiciones del equilibrio (P, V y T).

$$n_{\text{T}} = \frac{PV}{RT} = \frac{3,3\text{atm} \cdot 10\text{L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 359\text{K}} = 1,12 \text{ mol}$$

Conocidos los moles totales en el equilibrio se calculan los moles disociados de N_2O_4 .

$$n_{\text{T}}(\text{eq}) = 0,7 + x = 1,12 ; x = 0,42 \text{ mol}$$

Conocidos los moles de N_2O_4 disociados se calculan los moles de cada compuesto en el equilibrio, y dividiendo estos por el volumen las concentraciones en el equilibrio.

$$n(\text{N}_2\text{O}_4)_{\text{Eq}} = 0,7 - x = 0,7 - 0,42 = 0,28 \text{ mol} \quad [\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{n(\text{N}_2\text{O}_4)}{V} = \frac{0,28}{10} = 0,028 \text{ M}$$

$$n(\text{NO}_2)_{\text{Eq}} = 2x = 2 \cdot 0,42 = 0,84 \text{ mol} \quad [\text{NO}_2] = \frac{n(\text{NO}_2)}{V} = \frac{0,84}{10} = 0,084 \text{ M}$$

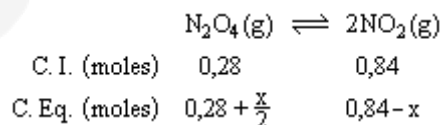
b.
$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{0,084^2}{0,028} = 0,252$$

c. Para calcular la nueva presión una vez alcanzado el equilibrio después de la perturbación, es necesario calcular el número de moles de cada componente en el nuevo equilibrio.

Para calcular las nuevas condiciones del equilibrio se tiene en cuenta que el valor de la constante no depende del volumen.

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{\left(\frac{n_{\text{NO}_2}}{V}\right)^2}{\frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{V}} = \frac{1}{V} \cdot \frac{n_{\text{NO}_2}^2}{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

Al disminuir el volumen del sistema, y siendo diferente el número de moles gaseosos en reactivos y productos, el equilibrio se desplaza hacia donde menor volumen ocupe, hacia la izquierda (reactivos). Si se denomina como x ahora al número de moles de NO_2 que se dimerizan para volver a formar N_2O_4 , el cuadro de reacción queda de la siguiente forma:



Llevando los valores del equilibrio a la expresión de la constante, se llega a una ecuación de segundo grado.

$$K_c = \frac{1}{V} \cdot \frac{n_{\text{NO}_2}^2}{n_{\text{N}_2\text{O}_4}} ; 0,252 = \frac{1}{8} \cdot \frac{(0,84 - x)^2}{0,28 + \frac{x}{2}} ; 0,252 \cdot 8 \cdot \left(0,28 + \frac{x}{2}\right) = (0,84 - x)^2$$

$$x^2 - 2,688x - 0,142 = 0 : \begin{cases} x = 2,63 \text{ No válida} \\ x = 0,054 \text{ Válida} \end{cases}$$

Conocido x se calculan los moles de cada componente en el nuevo equilibrio.

$$n(\text{N}_2\text{O}_4)_{\text{Eq}} = 0,28 + \frac{0,054}{2} = 0,307 \text{ mol} ; n(\text{NO}_2)_{\text{Eq}} = 0,84 - 0,054 = 0,786 \text{ mol}$$

$$n_{\text{T}}(\text{Eq}) = n(\text{N}_2\text{O}_4)_{\text{Eq}} + n(\text{NO}_2)_{\text{Eq}} = 0,307 + 0,786 = 1,093 \text{ mol}$$

Conocidos los moles en el equilibrio, con la ecuación de gases ideales se calcula la nueva presión.

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{1,093 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 359 \text{ K}}{8 \text{ L}} \approx 4 \text{ atm}$$

OPCIÓN B

Pregunta 1B.- Considere los procesos de licuación del hidrogeno: $H_2(g) \rightarrow H_2(l)$, $\Delta H_1 = -1,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; y de combustión del mismo gas: $H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$, $\Delta H_c = -242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

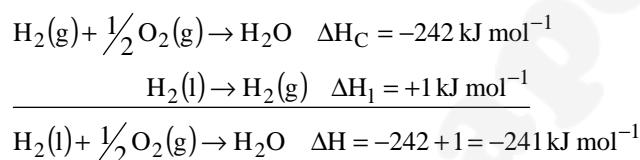
- a) En ambos procesos $\Delta S < 0$.
- b) Ambos procesos son espontáneos a cualquier temperatura.
- c) Para la combustión $H_2(l) + O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$ se tiene $\Delta H'c = -241 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- d) La energía de cada enlace O-H es $242/2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

- a. Verdadero. En ambos procesos disminuye el número de moles gaseosos ($\Delta n(g) < 0$), disminuyendo el desorden del sistema y por tanto disminuye la entropía del sistema.
- b. Falso. En ambos procesos ΔH y ΔS tienen el mismo signo (negativas), por lo que la espontaneidad del proceso depende de la temperatura. Por ser ambas negativas, a bajas temperaturas $\Delta G < 0$ y el proceso será espontáneo, a altas temperaturas $\Delta G > 0$ y el proceso será no espontáneo.

- c. Verdadero. Aplicando Hess:



- d. Falso. Considera nulas las entalpías de enlace H-H y O=O.

$$\Delta H_R = \sum \Delta H_E(\text{Rotos}) - \sum \Delta H_E(\text{Formados}) = \Delta H_E(\text{H-H}) + \frac{1}{2} \Delta H_E(\text{O=O}) - 2\Delta H_E(\text{H-O})$$

$$\Delta H_E(\text{H-O}) = \frac{1}{2} \left(\Delta H_E(\text{H-H}) + \frac{1}{2} \Delta H_E(\text{O=O}) - \Delta H_R \right)$$

Pregunta 2B.- El hidróxido de magnesio es poco soluble en agua ($K_s = 1,8 \cdot 10^{-11}$).

- a) Formule el equilibrio de disolución del hidróxido de magnesio y escriba la expresión para K_s .
- b) Calcule la solubilidad en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- c) Como afectaría a la solubilidad la adición de ácido clorhídrico?
- d) Como afectaría a la solubilidad la adición de cloruro de magnesio?

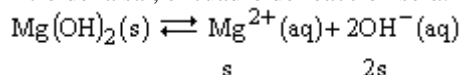
Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

- a. $Mg(OH)_2(s) \leftrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$

$$K_s = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2$$

- b. Si se disuelven s moles por litro de la sal, el cuadro de reacción será:



Sustituyendo en la expresión de la constante se obtiene una relación entre la constante de solubilidad y la solubilidad de la sal.

$$K_s = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 ; s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{4}} = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

- c. Al añadir un ácido fuerte, los protones del ácido reaccionan con OH^- del hidróxido formando agua, al disminuir la concentración de OH^- , el sistema se desplaza hacia la derecha para volver a recuperar el equilibrio, disolviéndose más cantidad de $Mg(OH)_2$, y aumentando su solubilidad.
- d. Al añadir $MgCl_2$ se produce el efecto de ión común, aumentando la concentración de Mg^{2+} lo que desplaza el equilibrio hacia la izquierda y disminuye la solubilidad.

Pregunta 3B.- Nombre y formule, según corresponda, las siguientes parejas de moléculas orgánicas:

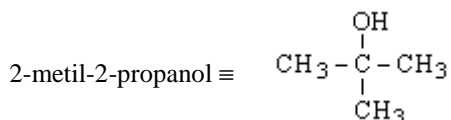
- $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$ y butanal.
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ y 2-metil-2-propanol.
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$ y ácido 3-pentenoico.
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3$ y fenilamina.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

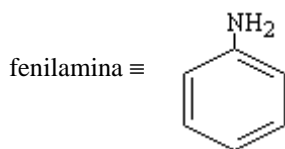
- a. $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3 \equiv$ Butanona
Butanal $\equiv \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$

- b. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH} \equiv$ 1-butanol



- c. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH} \equiv$ Ácido propanoico
ácido 3-pentenoico $\equiv \text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-COOH}$

- d. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3 \equiv$ N-metilpropilamina



Pregunta 4B.- A 50 mL de una disolución ácida de MnO_4^- 1,2 M se le añade un trozo de 14,7 g de Ni(s), obteniéndose Mn^{2+} y Ni^{2+} .

- Escriba y ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción, y la reacción iónica global.
- Justifique cuantitativamente que el MnO_4^- sea el reactivo limitante.
- Calcule la concentración final de iones Ni^{2+} y Mn^{2+} en disolución, suponiendo que el volumen no ha variado.
- Determine la masa de Ni que queda sin reaccionar.

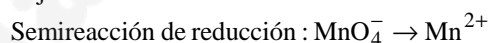
Dato. Masa atómica Ni = 58,7.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

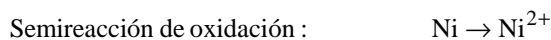
Solución.

- a. Se pide ajustar la reacción: $\text{MnO}_4^- + \text{Ni} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Ni}^{2+}$

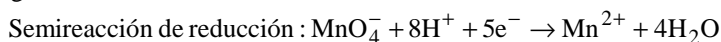
Semirreacciones iónicas sin ajustar



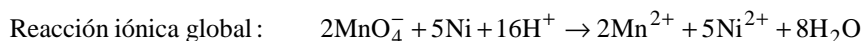
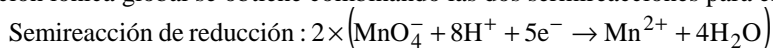
El ajuste de masas se realiza en medio ácido, los oxígenos se ajustan con moléculas de agua y los hidrógenos con protones.



El ajuste de cargas se hace sumando electrones.



La reacción iónica global se obtiene combinando las dos semirreacciones para eliminar los electrones.



b. Para determinar el reactivo limitante se comparan las fracciones del número inicial de moles de reactivos y sus coeficientes estequiométricos, la menor de las fracciones corresponderá al reactivo limitante.

$$\frac{n(\text{MnO}_4^-)_o}{2} = \frac{M(\text{MnO}_4^-) \cdot V(\text{MnO}_4^-)}{2} = \frac{1,2 \cdot 50 \times 10^{-3}}{2} = 0,03$$

$$\frac{n(\text{Ni})_o}{5} = \frac{m(\text{Ni})}{M(\text{Ni})} = \frac{14,7}{58,7} = 0,05$$

$$\frac{n(\text{MnO}_4^-)_o}{2} < \frac{n(\text{Ni})_o}{5} \Rightarrow \text{Reactivo limitante } \text{MnO}_4^-$$

c. Por factores de conversión:

$$\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{MnO}_4^-} = \frac{5}{2} \Rightarrow n(\text{Ni}^{2+}) = \frac{5}{2} n(\text{MnO}_4^-) = \frac{5}{2} \cdot 0,06 = 0,15 \text{ mol}; [\text{Ni}^{2+}] = \frac{n(\text{Ni}^{2+})}{V} = \frac{0,15}{50 \times 10^{-3}} = 3 \text{ M}$$

$$\frac{\text{Mn}^{2+}}{\text{MnO}_4^-} = \frac{2}{2} \Rightarrow n(\text{Ni}^{2+}) = n(\text{MnO}_4^-) = 0,06 \text{ mol}; [\text{Mn}^{2+}] = \frac{n(\text{Mn}^{2+})}{V} = \frac{0,06}{50 \times 10^{-3}} = 1,2 \text{ M}$$

d. $n(\text{Ni})_{\text{exc}} = n(\text{Ni})_o - n(\text{Ni})_{\text{Reacc}} = \frac{m(\text{Ni})_o}{M(\text{Ni})} - n(\text{Ni}^{2+})_{\text{Formado}} = \frac{14,7}{58,7} - 0,15 = 0,10 \text{ mol}$

$$m(\text{Ni})_{\text{exc}} = n(\text{Ni})_{\text{exc}} \cdot M(\text{Ni}) = 0,10 \text{ mol} \cdot 58,7 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 5,87 \text{ g}$$

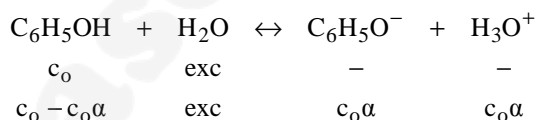
Pregunta 5B.- El fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) es un ácido monoprótico muy débil. Una disolución acuosa 0,75 M de fenol tiene un pH = 5,0. Calcule:

- El grado de disociación.
- El valor de K_a del fenol.
- La disolución inicial se diluye hasta conseguir que el grado de disociación sea $3,0 \times 10^{-5}$. ¿Cual será la concentración total de fenol tras la dilución?
- ¿Cual es el pH de la disolución del apartado c)?

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

a. El fenol es un ácido débil que se disocia según el siguiente cuadro de reacción, en el que c_o es la concentración inicial y α el grado de disociación.



Por definición de pH:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Teniendo en cuenta el cuadro de reacción: $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_o\alpha$

$$\text{pH} = -\log(c_o\alpha); c_o\alpha = 10^{-\text{pH}}; \alpha = \frac{10^{-\text{pH}}}{c_o} = \frac{10^{-5}}{0,75} = 1,33 \times 10^{-5}$$

b. Aplicando la ley de Ostwald al equilibrio de disociación del fenol:

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{c_o\alpha \cdot c_o\alpha}{c_o(1-\alpha)} = \frac{c_o\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{0,75 \cdot (1,33 \times 10^{-5})^2}{1 - 1,33 \times 10^{-5}} \approx 0,75 \cdot 1,33 \times 10^{-5} = 1,3 \times 10^{-10}$$

c. El valor de la constante de ionización del ácido no varía al diluir la disolución.

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{c_o\alpha^2}{1-\alpha}; c_o = \frac{K_a \cdot (1-\alpha)}{\alpha^2} = \frac{1,3 \times 10^{-10} \cdot (1 - 3 \times 10^{-5})}{(3 \cdot 10^{-5})^2} = 0,15 \text{ M}$$

d. $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(c_o\alpha) = -\log(0,15 \cdot 3 \times 10^{-5}) = 5,3$