

OPCIÓN A

PREGUNTA A2.- Responda a las siguientes cuestiones:

a) Escribe los equilibrios de disociación en agua de HNO_2 , NH_3 y HSO_4^- e indica si actúan como ácido o como base.

b) Se dispone de una disolución de ácido acético 0,2 M y otra de igual concentración de ácido salicílico. Justifica cuál de las dos tiene menor pH.

c) Calcula el pH de una disolución de amoníaco 0,45 M.

DATOS: $K_a(\text{HNO}_2) = 5,6 \cdot 10^{-4}$; $K_a(\text{HSO}_4^-) = 1,0 \cdot 10^{-2}$; $K_a(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_a(\text{ácido salicílico}) = 1,1 \cdot 10^{-3}$; $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Solución

a) Los equilibrios de disociación en disolución acuosa son:

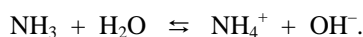
1°.- $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$. La aparición de los iones oxonios en la disociación pone de manifiesto que la especie HNO_2 actúa como ácido al ceder un protón al agua y elevar la concentración de iones oxonios, H_3O^+ .

2°.- $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$. El amoníaco una especie receptora de protones en disolución acuosa, lo que indica la aparición de iones hidróxidos, OH^- , que proporcionan a la disolución un carácter básico. Luego, la especie NH_3 actúa como una base.

3°.- $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$. Si la especie química, bisulfato, cede un protón al agua para formar el catión oxonio, y el anión sulfato, ello indica que el comportamiento de la especie es ácido, pero si el bisulfato acepta un protón del agua: $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{OH}^-$, la aparición de iones hidróxidos indica que el comportamiento de la especie bicarbonato es básico. Este doble comportamiento, ácido-básico de una especie química le proporciona el nombre de especie anfótera, es decir, que puede actuar como ácido y como base.

b) Las constantes K_a aportadas indica que son ácidos débiles, pero al ser mayor la K_a del ácido salicílico que la del ácido acético, ello indica que al ser iguales las concentraciones iniciales, el ácido salicílico estará más disociado, tendrá mayor concentración de iones oxonios H_3O^+ y, por ello, el pH de su disolución será de menor valor que el de la disolución de ácido acético, es decir, la disolución de ácido acético es más ácida que la disolución de ácido acético.

c) Llamando x a la concentración de amoníaco que se disocia, la concentración de las distintas especies en el son:



Concentración en el equilibrio: $0,45 - x$ x x

Llevando estos valores a la constante básica del amoníaco, despreciando x en el denominador y operando se tiene para la concentración de iones hidróxidos el valor:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow K_a = \frac{x \cdot x}{0,2 - x} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,2} \Rightarrow x = \sqrt{1,8 \cdot 0,2 \cdot 10^{-5}} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

El pOH de la disolución es: $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 1,9 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 1,9 = 3 - 0,28 = 2,72$, y el pH de la disolución es: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,72 = 11,28$.

Resultado: pH = 11,28.

PREGUNTA A4.- A 25°C se produce la reacción $\text{AB}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{AB}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{B}_2(\text{g})$. Cuando se alcanza el equilibrio, $\text{AB}_3(\text{g})$ está disociado al 65% con una presión total de 0,25 atm. Calcula:

a) Las presiones parciales de cada gas en el equilibrio.

b) K_p y K_c .

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

Solución:

a) Considerando n_0 los moles iniciales de AB_3 , al disociarse el 65 % los moles al inicio y en el equilibrio son:

	$AB_3(g) \rightleftharpoons AB_2(g) + 0,5 Br_2(g)$
Moles iniciales:	$n_o \qquad \qquad \qquad 0 \qquad \qquad \qquad 0$
Moles en el equilibrio	$n_o - 0,65 \cdot n_o \qquad 0,65 \cdot n_o \qquad 0,5 \cdot 0,65 \cdot n_o$ $0,35 \cdot n_o \qquad \qquad \qquad 0,65 \cdot n_o \qquad \qquad \qquad 0,325 \cdot n_o$

Los moles totales en el equilibrio son: $n_t = 0,35 \cdot n_o + 0,65 \cdot n_o + 0,325 \cdot n_o = 1,325 \cdot n_o$, y las fracciones molares de cada una de las especies en el equilibrio son:

$$\chi_{AB_3} = \frac{0,35 \cdot n_o}{1,325 \cdot n_o} = 0,264; \quad \chi_{AB_2} = \frac{0,65 \cdot n_o}{1,325 \cdot n_o} = 0,49; \quad \chi_{Br_2} = \frac{0,325 \cdot n_o}{1,325 \cdot n_o} = 0,245, \text{ y sus correspondientes}$$

presiones parciales son: $P_{AB_3} = \chi_{AB_3} \cdot P_t = 0,264 \cdot 0,25 \text{ atm} = 0,066 \text{ atm};$

$$P_{AB_2} = \chi_{AB_2} \cdot P_t = 0,49 \cdot 0,25 \text{ atm} = 0,123 \text{ atm}; \quad P_{Br_2} = \chi_{Br_2} \cdot P_t = 0,245 \cdot 0,25 \text{ atm} = 0,0613 \text{ atm}.$$

b) Sustituyendo Las presiones parciales anteriores en la expresión de la constante de equilibrio

$$K_p \text{ se obtiene su valor: } K_p = \frac{P_{AB_2} \cdot P_{Br_2}}{P_{AB_3}} = \frac{0,123 \text{ atm} \cdot (0,0613)^{\frac{1}{2}} \text{ atm}}{0,066 \text{ atm}} = 0,46.$$

De la relación entre las constantes K_p y K_c : $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, siendo Δn la diferencia entre la suma de moles de productos y la suma de moles de reactivos: $\Delta n = 1,5 - 1 = 0,5$, siendo el valor de K_c :

$$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-0,5} = \frac{K_p}{(R \cdot T)^{0,5}} = \frac{0,46 \text{ atm}^2}{(0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 298 \text{ K})^{0,5}} = 9,3 \cdot 10^{-2}.$$

Resultado: a) $P_p (AB_3) = 0,066 \text{ atm}; P_p (AB_2) = 0,123 \text{ atm}; P_p (Br_2) = 0,0613 \text{ atm};$ b) $K_p = 0,46;$ $K_c = 9,3 \cdot 10^{-2}.$

PREGUNTA A5.- A partir de los potenciales de reducción que se adjuntan, contesta razonadamente:

a) ¿Qué metales de la lista se disolverán en una disolución de HCl 1 M?

b) Se dispone de tres recipientes con disoluciones de nitrato de plata, nitrato de cinc y nitrato de manganeso (II). En cada uno se introduce una barra de hierro ¿en qué caso se formará una capa del otro metal sobre la barra de hierro?

Datos. $E^0(V)$: $Fe^{2+}/Fe = -0,44$; $Zn^{2+}/Zn = -0,76$; $Ag^+/Ag = 0,80$; $Cu^{2+}/Cu = 0,34$; $Na^+/Na = -2,71$; $Mn^{2+}/Mn = -1,18$.

Solución:

a) Para que los metales se disuelvan tiene que producirse una oxidación y pasar a cationes, lo que indica que debe haber un oxidante que la produzca y se reduzca él. En una disolución de HCl, ácido fuerte y totalmente disociado, aparecen los iones H^+ y Cl^- , siendo los protones los que se reducen a H_2 . Se sabe que el potencial estándar de reducción del par $H^+/H_2 = 0,0 \text{ V}$. Luego, en una disolución 1 M de HCl se disolverán los metales cuyo potencial estándar de reducción sea negativo (cambia a positivo) al sufrir el metal una oxidación, lo que hace que el potencial de la pila que se forma, sea positivo, lo que indica que la reacción es espontánea, es decir, el metal se disuelve. Por tanto, se disuelven los metales Na, Zn, Fe y Mn, quedando sin disolver los metales cobre y plata.

b) En las disoluciones aparecen los cationes metálicos Ag^+ , Zn^{2+} Mn^{2+} . Para que se deposite metal en la barra de hierro ha de ocurrir que el hierro se oxide y el catión se reduzca, es decir, ha de formarse una pila cuyo potencial ha de ser positivo para que ello ocurra espontáneamente.

Como la oxidación de un metal cambia el signo de su potencial estándar de reducción, aquellos metales que posean un potencial estándar de reducción menos negativo o más positivo que el hierro, serán los que sufran la reducción y se depositen como metal en el hierro que a su vez se oxidará y se disolverá. Solo se cubrirá la barra de hierro del metal Ag y nunca de los metales Zn y Mn.

OPCIÓN B

PREGUNTA B2.- La reacción $3 A(g) + B(g) \rightarrow 2 C(g) + D(g)$ es de orden 1 respecto de A y de orden 2 respecto de B.

a) Escribe la velocidad de la reacción en función de cada especie y justifica si la velocidad de desaparición de B es doble de la velocidad de desaparición de A.

b) Obtén las unidades de la constante de velocidad.

c) Razona si la reacción directa es endotérmica sabiendo que la energía de activación es 35 kJ y la de la reacción inversa es 62 kJ.

d) Explica cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento de volumen a temperatura constante.

Solución:

a) La velocidad de reacción en función de cada especie es (negativa en sentido directo, y positiva en sentido inverso) es la misma; $v = -\frac{d[A]}{3 \cdot dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{2 \cdot dt} = \frac{d[D]}{dt}$. Por cada 3 moles de A que se consumen lo hacen también un mol de B, siendo la relación entre las velocidades de desaparición de A y B: $-\frac{d[A]}{3 \cdot dt} = -\frac{d[B]}{dt} \Rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = 3 \cdot \frac{d[B]}{dt}$, lo que indica que la velocidad de desaparición del reactivo B es triple que la de A.

b) La ecuación de velocidad es $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$ por ser de orden 1 respecto del reactivo A y de orden 2 respecto al de B. Puesto que la velocidad tiene de unidades $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y la concentración la de moles $\cdot \text{L}^{-1}$, despejando k, sustituyendo valores y operando se tiene para las unidades de la constante de velocidad: $k = \frac{v}{[A] \cdot [B]^2} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{moles}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

c) Al ser los valores de las energías de activación directa e inversa, 35 y 62 kJ, respectivamente, la variación de energía puesta en juego es: $\Delta E = E_{\text{inversa}} - E_{\text{directa}} = 62 \text{ kJ} - 35 \text{ kJ} = 27 \text{ kJ}$, lo que pone de manifiesto, que por ser energía desprendida, la reacción es exotérmica.

d) Para reacciones homogéneas, la variación del volumen del reactor influye en el valor de la velocidad de reacción. En efecto, si el volumen del reactor aumenta, disminuye la concentración de los reactivo A y B y, en consecuencia, el número de partículas por unidad de volumen, por lo que, disminuye el número de colisiones efectivas entre las partículas y ello dificulta la velocidad de reacción, es decir, disminuye la velocidad de reacción.

PREGUNTA B3.- En una celda electrolítica se introduce cloruro de sodio fundido, obteniéndose cloro molecular y sodio metálico.

a) Escribe las reacciones que se producen en el ánodo y en el cátodo de la celda electrolítica.

b) Calcula el potencial necesario para que se produzca la electrolisis.

c) Calcula el tiempo requerido para que se desprenda 1 mol de Cl_2 si se emplea una intensidad de 10 A.

DATOS: $E^\circ (\text{V}): \text{Cl}_2/\text{Cl}^- = 1,36; \text{Na}^+/\text{Na} = -2,71; F = 96.485 \text{ C}$.

Solución:

a) Las semirreacciones de oxidación-reducción que se producen son:

Ánodo, semirreacción de oxidación: $2 \text{Cl}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g})$;

Cátodo, semirreacción de reducción: $\text{Na}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$.

Multiplicando la semirreacción de reducción por 2 para igualar los electrones y sumándolas para eliminarlos, aparece la ecuación iónica ajustada:

$2 \text{Cl}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g})$;

$2 \text{Na}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Na}$.

$2 \text{Cl}^- + 2 \text{Na}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{Na}$

b) Considerando el proceso como si se tratara de una pila, el potencial de la misma se obtendría de la expresión: $E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = -2,71 \text{ V} - 1,36 \text{ V} = -4,07 \text{ V}$, que al ser negativo indica que el proceso no es espontáneo. Por ser una electrolisis, el potencial necesario para que tenga lugar la electrolisis ha de ser al menos 4,07 V.

c) A partir de la ecuación deducida de las leyes de Faraday, se obtiene el tiempo que se requiere para que se desprenda 1 mol de cloro en las condiciones expuestas.

Un mol de Cl_2 son 71 g.

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \Rightarrow t = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot I} = \frac{71 \text{ g} \cdot 2 \cdot 96,485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}}{71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 10 \text{ A}} = 19.297 \text{ s.}$$

Resultado: b) $E^\circ = 4,07 \text{ V}$; c) 19.297 s.

PREGUNTA B4.- Se dispone de H_2SO_4 comercial de 96,4 % de riqueza en masa y densidad $1,84 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. Calcula:

a) El volumen de ácido comercial que se necesita para preparar 200 mL de disolución 0,5 M.

b) El pH de la disolución resultante de mezclar 25 mL de disolución 0,1 M de H_2SO_4 con 50 mL de disolución 0,5 M de NaOH. Se supone que los volúmenes son aditivos.

DATOS: H = 1 u; O = 16 u; S = 32 u.

Solución:

a) La concentración molar de 1 L de disolución comercial es:

$$1,84 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{96,4 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4} = 18,1 \text{ M.}$$

En los 200 mL de disolución a preparar contiene los moles:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = M \cdot V = 0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,2 \text{ L} = 0,1 \text{ moles, que son los moles que ha de contener el}$$

$$\text{volumen de disolución comercial: } V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,1 \text{ moles}}{18,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,0055 \text{ L} = 5,5 \text{ mL.}$$

b) La reacción de neutralización es: $2 \text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$, que indica que un mol de ácido reacciona con dos moles de base, por lo que conociendo el reactivo limitante, puede determinarse el pH de la disolución resultante.

$$\text{Moles de ácido: } M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,025 \text{ L} = 0,0025 \text{ moles.}$$

$$\text{Moles de base: } M \cdot V = 0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = 0,025 \text{ moles.}$$

Para consumir los 0,0025 moles de ácido se necesitan 0,0050 moles de base, y al haber de esta 0,025 moles, sobran $0,025 - 0,005 = 0,020$ moles, que al encontrarse disueltos en un volumen total de 75

mL, proporciona a la disolución una concentración: $M = \frac{\text{moles}}{V} = \frac{0,02 \text{ moles}}{0,075 \text{ L}} = 0,267 \text{ M}$, que es también

la concentración de iones hidróxidos por tratarse de una base fuerte. Luego, el pH de la nueva disolución es: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \log [\text{OH}^-] = 14 - \log 0,267 = 14 - 0,57 = 13,43$.

Resultado: a) $V = 5,5 \text{ mL}$; b) $\text{pH} = 13,43$.