OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- En medio ácido, el dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$, reacciona con el sulfato de hierro (II), $FeSO_4$, de acuerdo con la siguiente reacción no ajustada:

$K_2Cr_2O_7$ (ac) + $FeSO_4$ (ac) + H_2SO_4 (ac) → $Cr_2(SO_4)_3$ (ac) + $Fe_2(SO_4)_3$ (ac) + K_2SO_4 (ac) + H_2O (l).

a) Escribe la semirreacción de oxidación y la de reducción, así como la ecuación química global ajustada, tanto en su forma iónica como molecular.

b) Para determinar la pureza de una muestra de $FeSO_4$, 1,523 g de la misma se disolvieron en una disolución acuosa de ácido sulfúrico. La disolución anterior se hizo reaccionar con otra que contenía $K_2Cr_2O_7$ 0,05 M, necesitándose 28,0 mL para que la reacción se completara. Calcula la pureza de la nuestra de $FeSO_4$.

DATOS: A_r(O) = 16 u; A_r(S) = 32 u; A_r(Fe) = 55,85 u.

Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción son:

Semirreacción de oxidación: $Fe^{2+} - 1\ e^- \rightarrow Fe^{3+}$

Semirreacción de reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 6 para igualar los electrones intercambiados y sumando ambas semirreacciones, se obtiene la ecuación iónica ajustada:

$$\begin{array}{l} 6\ Fe^{2+} - 6\ e^- \rightarrow 6\ Fe^{3+} \\ Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O \\ \hline Cr_2O_7^{2-} + 6\ Fe^{2+} + 14\ H^+ \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 7\ H_2O \end{array}$$

. Sustituyendo las especies iónicas por los compuestos correspondientes, los 14 H^+ por 7 H_2SO_4, y completando en el segundo miembro con la sal que falta, se obtiene la ecuación molecular ajustada:

$$K_2Cr_2O_7 + 6\ FeSO_4 + 7\ H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3\ Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7\ H_2O$$

b) Los moles de $FeSO_4$ que se disuelven son: $1{,}523\ g\ FeSO_4 \cdot \dfrac{1\,mol\ FeSO_4}{151{,}85\ g \cdot mol^{-1}} = 0{,}01$ moles.

De la estequiometría de la reacción se deduce que 1 mol de $K_2Cr_2O_7$ reacciona con 6 moles de $FeSO_4$, por lo que determinando los moles de $K_2Cr_2O_7$ que se necesitan para que se complete la reacción, se conocen los moles y de ellos los gramos de $FeSO_4$ consumidos.

Moles de $K_2Cr_2O_7$ necesarios n ($K_2Cr_2O_7$) = M · V = 0,05 moles · L^{-1} · 0,028 L = 0,0014 moles.

Los moles de $FeSO_4$ consumidos son:

n´ ($FeSO_4$,) = 0,0014 moles $K_2Cr_2O_7 \cdot \dfrac{6\ moles\ FeSO_4}{1\,mol\ K_2Cr_2O_7} = 0{,}0084$ moles, a los que corresponden la masa: 0,0084 moles $FeSO_4 \cdot \dfrac{151{,}85\ g\ FeSO_4}{1\,mol\ FeSO_4} = 1{,}276$ g, siendo el porcentaje de pureza de la muestra que se emplea: $1{,}276 \cdot \dfrac{100}{1{,}523} = 83{,}75$ %.

Resultado: b) 83,75 %.

PROBLEMA 2.- Una disolución de ácido acético de concentración desconocida tiene un pH de 3,11. Calcula:

a) La concentración inicial de ácido acético que contenía la disolución.

b) El pH de la disolución obtenida al añadir agua a 20 mL de la disolución inicial hasta alcanzar un volumen de 100 mL

DATOS: K_a (CH_3COOH) = $1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

Solución:

a) La concentración de iones oxonios es: $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,11} = 10^{0,89} \cdot 10^{-4} = 7{,}76 \cdot 10^{-4}$ M.

Llamando Ca a la concentración inicial de ácido acético, las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio son:

	CH_3COOH (aq)	+ H_2O (l)	⇆	CH_3COO^- (aq)	+ H_3O^+ (aq)
Concentraciones en equilibrio:	Ca – $7{,}76 \cdot 10^{-4}$			$7{,}76 \cdot 10^{-4}$	$7{,}76 \cdot 10^{-4}$

que llevadas a la constante ácida, K_a, del ácido acético y operando, sale para Ca:

www.yoquieroaprobar.es

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 1{,}8\cdot 10^{-5} = \frac{(7{,}76\cdot 10^{-4})^2}{Ca - 7{,}76\cdot 10^{-4}} \Rightarrow Ca = \frac{7{,}76^2\cdot 10^{-8} + 1{,}8\cdot 7{,}76\cdot 10^{-9}}{1{,}8\cdot 10^{-5}} = 0{,}034\ M.$$

b) Los moles de ácido en los 20 mL de disolución que se toman son:

n (CH_3COOH) = M · V = 0,034 moles · L^{-1} · 0,020 L = 0,00068 moles, que al encontrarse disueltos en un volumen total de 100 mL de disolución, proporciona a esta una concentración:

$$M = \frac{moles}{Volumen} = \frac{0{,}00068\, moles}{0{,}1\, L} = 6{,}8 \cdot 10^{-3}\ M.$$

Siendo "x" los moles de ácido que se disocian, la concentración de cada una de las especies en el equilibrio es:

	CH_3COOH (aq) + H_2O (l)	⇆	CH_3COO^- (aq) +	H_3O^+ (aq)
Concentraciones en equilibrio:	$6{,}8 \cdot 10^{-3} - x$		x	x

que llevadas a la constante ácida, K_a, del ácido acético y operando, se obtiene el valor de x:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 1{,}8\cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{6{,}8\cdot 10^{-3} - x} \Rightarrow x^2 + 1{,}8\cdot 10^{-5}\cdot x - 12{,}24\cdot 10^{-8} = 0,$$ que resuelta produce un solución negativa, inválida, y otra de valor $3{,}52 \cdot 10^{-4}$ M, siendo el pH de la nueva disolución: pH = – log [H_3O^+] = – log $3{,}52 \cdot 10^{-4}$ = 4 – log 3,52 = 4 – 0,55 = 3,45.

Resultado: a) C_a = 0,034 M; b) pH = 3,45.

CUESTIÓN 3.- Discute razonadamente si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

a) La velocidad para cualquier reacción se expresa en mol · L^{-1} · s^{-1}.

b) Cuando se añade un catalizador a una reacción, ésta se hace más exotérmica.

c) La velocidad de reacción depende de la temperatura a la que tenga lugar la reacción.

d) Para la reacción de segundo orden: A → B + C, si la concentración inicial de A es 0,17 M y la velocidad inicial de la reacción alcanza el valor de $6{,}8 \cdot 10^{-3}$ mol · L^{-1} · s^{-1}, la constante de velocidad vale 0,04 mol^{-1} · L · s^{-1}.

Solución:

a) Verdadera. Velocidad de reacción es la disminución de concentración de uno de los reactivo o aumento de la concentración de uno de los productos en la unidad de tiempo. Luego, la afirmación que se hace es correcta.

b) Falsa. Un catalizador, si es positivo, sólo afecta a la energía de activación disminuyéndola y, en consecuencia, haciendo que un mayor número de moléculas choquen eficazmente para producir la reacción, y para nada afecta a la entalpía de la reacción, es decir, la reacción no se hace más exotérmica.

c) Verdadera. De la ecuación de Arrhenius, k = A · $e^{\frac{-E_a}{R\cdot T}}$, se deduce que un aumento de la temperatura, incrementa el exponente y aumenta la potencia, lo que provoca un aumento de la constante de velocidad k, y al ser la velocidad de reacción directamente proporcional a dicha constante, aquella también aumenta con la temperatura.

d) El valor de la constante k se determina de la expresión: k = $\frac{v}{[A]^2}$, y sustituyendo los valores dados para la velocidad y concentración, se obtiene el de k y nos dirá si la afirmación propuesta es o no verdadera. k = $\frac{v}{[A]^2} = \frac{6{,}8\cdot 10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}}{0{,}17^2\ mol^2\cdot L^{-2}} = 0{,}235$ mol^{-1} · L · s^{-1}, que es distinto al propuesto, luego, la propuesta es falsa.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Considera los elementos A, B y C cuyos números atómicos son 6, 12 y 17 respectivamente.

a) Escribe la configuración electrónica de cada uno de los elementos propuestos.

www.yoquieroaprobar.es

b) Elige dos elementos que formen un compuesto cuyos átomos estén unidos por enlaces covalentes, y aplicando la regla del octeto, propón su fórmula molecular.

c) Obtén la estructura de Lewis del compuesto anterior, deduce su geometría y discute su polaridad.

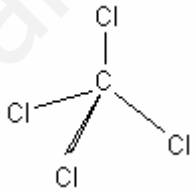
d) Deduce razonadamente la fórmula de un compuesto formado por dos de los elementos propuestos que tengan carácter iónico e indica la carga de cada uno de los iones presentes en el mismo.

Solución:

a) La configuración electrónica de los elementos es: A (Z = 6): $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$; B (Z = 12): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$; C (Z = 17): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$.

b) Los elementos que forman un compuesto covalente son el A, carbono y C, cloro. La regla del octeto es la tendencia de los átomos a conseguir configuración electrónica estable de gas noble. Como el carbono se aleja de esta regla y combina sus orbitales s y p para obtener 4 orbitales híbridos sp^3 con un electrón en cada uno de ellos, un átomo de carbono se une a cuatro átomos de cloro siendo la fórmula molecular del compuesto AC_4, CCl_4.

c) La estructura de Lewis para este compuesto es:



Los cuatro pares de electrones compartidos por el átomo de carbono, consiguen la mínima repulsión entre ellos, orientándose en el espacio hacia los vértices de un tetraedro, en cada uno de los cuales solapa un átomo de cloro. La geometría de la molécula es tetraédrica.

d) Un compuesto con carácter iónico es el que se forma por la unión entre átomos del elemento B y C. En este compuesto ambos átomos adquieren configuración electrónica de gas noble por la cesión-captación de electrones entre los átomos que se unen. Se forman los iones B^{2+}, Mg^{2+}, y C^-, Cl^-, y la atracción electrostática que se produce entre ellos constituye el enlace iónico. La fórmula del compuesto es $MgCl_2$.

PROBLEMA 1.- a) Se dispone en el laboratorio de una disolución de ácido nítrico, HNO_3, del 20 % de riqueza (en peso) cuya densidad es 1,115 Kg · L^{-1}. Calcula el volumen de esta disolución necesario para preparar 250 mL de otra disolución de HNO_3 de concentración 0,5 M.

b) Calcula el pH de la disolución formada al mezclar los 250 mL de la disolución de HNO_3 de concentración 0,5 M y 500 mL de otra disolución de NaOH de concentración 0,35 M.

DATOS: $A_r(N)$ = 14 u; $A_r(O)$ = 16 u; $A_r(H)$ = 1 u; $K_w = 10^{-14}$.

Solución:

a) La concentración molar de un litro de disolución es:

$$1{,}115\frac{Kg\ disolución}{1L\ disolución}\cdot\frac{20}{100}\cdot\frac{1\,mol\ HNO_3}{63\,g\ HNO_3}\cdot\frac{1000\,g}{1\,kg}=3{,}54\ \text{M}$$

Los moles contenidos en los 250 mL de la disolución 0,5 M son:

n (HNO_3) = M · V = 0,5 moles · L^{-1} · 0,250 L = 0,125 moles, que son los que hay que tomar de la disolución inicial, contenidos en el volumen de disolución:

$$V=\frac{n\,(moles)}{M\ (moles\cdot L^{-1})}=\frac{0{,}125\ moles}{3{,}54\ moles\cdot L^{-1}}=0{,}0353\ \text{L} = 35{,}3\ \text{mL}.$$

b) La reacción entre el ácido y la base es: HNO_3 + NaOH → $NaNO_3$ + H_2O, en la que la estequiometría indica que 1 mol de ácido reacciona con un mol de base.

Los moles de ácido y base mezclados son:

n (HNO_3) = M · V = 0,5 moles · L^{-1} · 0,250 L = 0,125 moles;

n´(NaOH) = M´· V´= 0,35 moles · L^{-1} · 0,500 L = 0,175 moles. Luego, aparece un exceso de base de 0,175 – 0,125 = 0,050 moles disueltos en un volumen total de 0,750 mL de disolución, siendo su concentración: $M=\frac{n\,(moles)}{V\ (L)}=\frac{0{,}050\ moles}{0{,}750\ L}=0{,}067$ M.

www.yoquieroaprobar.es

Al tratarse de una base muy fuerte se encuentra totalmente ionizada, siendo su pOH:

pOH = – log [OH^-] = – log 6,7 · 10^{-2} = 2 – log 6,7 = 2 – 0,826 = 1,174, y al ser 14 = pH + pOH, se deduce que pH = 14 – pOH = 14 – 1,174 = 12,83.

Resultado: a) V = 35,3 mL; b) pH = 12,83.

PROBLEMA 2.- Sometida a altas temperaturas, la formamida, $HCONH_2$, se descompone en amoniaco, NH_3, y monóxido de carbono, CO, de acuerdo al equilibrio:

$HCONH_2$ (g) ⇄ NH_3 (g + CO (g). En un recipiente de 10 L de volumen (en el que previamente se ha hecho el vacío) se depositan 0,2 moles de formamida y se calienta hasta alcanzar la temperatura de 500 K. Una vez se establece el equilibrio, la presión en el interior del reactor alcanza el valor de 1,56 atm. Calcula:

a) El valor de las constantes K_c y K_p.

b) ¿Cuál debería ser la concentración inicial de formamida para que su grado de disociación fuera 0,5 a esta temperatura?

DATOS: R = 0,082 atm · L · mol^{-1} · K^{-1}.

Solución:

M (SO_3) = 80 g · mol^{-1}.

La concentración de la disolución es: M = $\frac{n\,(moles)}{L\,(L)} = \frac{0{,}2\ moles}{10\ L}$ = 0,02 M

a) Llamando "x" a los moles que se descomponen de $HCONH_2$, los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:

	$HCONH_2$ (g)	⇆	NH_3 (g)	+	CO (g).
Moles iniciales:	0,2		0		0
Moles en el equilibrio:	0,2 – x		x		x

El número total de moles en el equilibrio es: n_t = 0,2 – x + 2 · x = 0,2 + x, que llevado a la ecuación de estado de los gases ideales permite calcular x:

$$P\cdot V = n\cdot R\cdot T \quad\Rightarrow\quad n = \frac{P\cdot V}{R\cdot T} \quad\Rightarrow\quad x = \frac{1{,}56\ atm\cdot 1\ L}{0{,}082\ atm\cdot L\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\cdot 500\ K} - 0{,}2 = 0{,}18 \text{ moles.}$$

Luego, los moles de cada una de las especies en el equilibrio son:

n ($HCONH_2$) = 0,2 – 0,18 = 0,02 moles; n (NH_3) = n (CO) = 0,18 moles; y la concentración de cada especie en el equilibrio es: M ($HCONH_2$) = $\frac{n\,(moles)}{L\,(L)} = \frac{0{,}02\ moles}{10\ L}$ = 0,002 M;

M (NH_3) = M (CO)= $\frac{n\,(moles)}{L\,(L)} = \frac{0{,}18\ moles}{10\ L}$ = 0,018 M, y llevándolas a la constante de equilibrio K_c, se obtiene su valor: $K_c = \frac{[NH_3]\cdot[CO]}{[HCONH_2]} = \frac{0{,}018\ M\cdot 0{,}018\ M}{0{,}002\ M}$ = 0,162 M

De la relación entre K_p y K_c, siendo Δn = 2 – = 1, se determina el valor de K_p:

$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ = 0,16 moles · L^{-1} · (0,082 atm · L · mol^{-1} · K^{-1} · 500 K) = 6,64 atm.

b) Si el grado de ionización de la formamida ha de ser del 50%, 0,5, llamando C_o a la concentración inicial de $HCONH_2$, la concentración de cada una de las especies en el equilibrio es [$HCONH_2$] = [NH_3] = [CO] = 0,5 · C_o, es decir:

	$HCONH_2$ (g)	⇆	NH_3 (g)	+	CO (g).
Concentración en el equilibrio:	0,5 · C_o		0,5 · C_o		0,5 · C_o,

que llevadas a la constante de equilibrio K_c se obtiene el valor de C_o:

$$K_c = \frac{[NH_3]\cdot[CO]}{[HCONH_2]} \Rightarrow 0{,}162 = \frac{0{,}5\cdot C_o\ M\cdot 0{,}5\cdot C_o\ M}{0{,}5\cdot C_o\ M} = C_o = \frac{0{,}162\cdot 0{,}5}{0{,}5\cdot 0{,}5} = 0{,}324 \text{ M.}$$

Resultado: a) K_c = 0,162; K_p = 6,64; b) 0,324 M.

www.yoquieroaprobar.es