

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Se desea construir una pila en la que el cátodo está constituido por el electrodo Cu^{2+}/Cu . Para el ánodo se dispone de los electrodos Al^{3+}/Al y I_2/I^- .

- Razona cuál de los dos electrodos se podrá utilizar como ánodo.
- Identifica las reacciones de oxidación y reducción de la pila.
- Calcula el potencial estándar de la pila.

DATOS: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,67 \text{ V}$; $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$.

Solución:

a) En toda pila electroquímica, el electrodo negativo, ánodo, corresponde al par cuyo potencial de reducción estándar es el menos positivo o más negativo, y es en él en el que tiene lugar la semirreacción de oxidación. Luego, Al^{3+}/Al , es el par que ha de utilizarse como ánodo en la pila que se quiere construir.

b) Cátodo: semirreacción de reducción: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$;
Ánodo: semirreacción de oxidación: $\text{Al} - 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}^{3+}$.

c) El potencial de la pila es: $E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = 0,34 \text{ V} - (-1,67) \text{ V} = 2,01 \text{ V}$.

PROBLEMA 1.- El cinc reacciona con el ácido sulfúrico según la reacción: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$.
Calcula:

- La masa de ZnSO_4 obtenida a partir de 10 g de Zn y 100 mL de H_2SO_4 2 M.
- El volumen de H_2 desprendido, medido a 25 °C y 1 atm, cuando reaccionan 20 g de Zn con H_2SO_4 en exceso.

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

Solución:

a) La estequiometría de la reacción es 1 a 1, es decir, 1 mol de Zn produce 1 mol de ZnSO_4 , lo que indica que los moles que se use de cinc son los de sulfato que se obtienen.

Los moles de cinc que se emplean son: $n(\text{Zn}) = \frac{\text{masa}}{\text{masa molar}} = \frac{10 \text{ g}}{65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,15 \text{ moles}$.

Los moles de ácido utilizados son: $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = M \cdot V = 2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,2 \text{ moles}$.

El reactivo limitante es el Zn por ser menor su número de moles, luego, los moles de ZnSO_4 que se forman en la reacción son 0,15, a los que corresponden la masa: $0,15 \text{ moles} \cdot 161,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 24,21 \text{ g}$.

b) Los moles de Zn que se emplean son: $n(\text{Zn}) = \frac{\text{masa}}{\text{masa molar}} = \frac{20 \text{ g}}{65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,31 \text{ moles}$, que

son los que se consumen de ácido y los que se forman de H_2 , siendo su volumen:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,31 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 7,58 \text{ L}$$

Resultado: a) 24,21 g; b) 7,58 L.

PROBLEMA 2.- En un recipiente de 14 L se introducen 3,2 moles de N_2 (g) y 3 moles de H_2 (g). Cuando se alcanza el equilibrio: N_2 (g) + 3 H_2 (g) \rightleftharpoons 2 NH_3 (g), a 200 °C se obtiene 1,6 moles de amoníaco. Calcula:

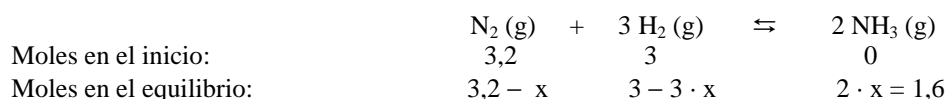
- El número de moles de H_2 (g) y N_2 (g) en el equilibrio y el valor de la presión total.
- Los valores de las constantes K_c y K_p a 200 °C.

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

Solución:

a) La estequiometría de la ecuación química indica que un mol de N_2 reacciona con tres moles de H_2 para producir dos moles de NH_3 , por lo que llamando x a los moles de N_2 que reaccionan, de H_2

reaccionarán $3 \cdot x$ moles y se formarán $2 \cdot x$ moles de NH_3 . Luego, si una vez alcanzado el equilibrio existen 1,6 moles de NH_3 , los moles iniciales y en el equilibrio de las distintas especies son:



Al ser en el equilibrio $2 \cdot x = 1,6 \Rightarrow x = \frac{1,6}{2} = 0,8$ moles, siendo la mezcla de gases en el

equilibrio: $\text{N}_2 = 3,2 - 0,8 = 2,4$ moles; $\text{H}_2 = 3 - 2,4 = 0,6$ moles.

Los moles totales en el equilibrio son $2,4 + 0,6 + 1,6 = 4,6$ moles, que ejercen la presión total:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_t = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{4,6 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 473 \text{ K}}{14 \text{ L}} = 12,74 \text{ atm.}$$

b) La concentración en el equilibrio de cada especie es: $[\text{N}_2] = \frac{2,4 \text{ moles}}{14 \text{ L}} = 0,17 \text{ M}$;

$[\text{H}_2] = \frac{0,6 \text{ moles}}{14 \text{ L}} = 0,043 \text{ M}$; $[\text{NH}_3] = \frac{1,6 \text{ moles}}{14 \text{ L}} = 0,11 \text{ M}$, y llevando estos valores a la constante K_c :

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{0,11^2 \text{ M}^2}{0,17 \text{ M} \cdot 0,043^3 \text{ M}^3} = 895,2 \text{ y de la relación entre las constantes de equilibrio:}$$

$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n}$, siendo $\Delta n = 2 - 4 = -2$, despejando K_p , sustituyendo las variables por sus valores y operando, resulta el valor:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 895,2 \text{ moles}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 473 \text{ K})^{-2} = 0,6.$$

Resultado: a) $(\text{N}_2) = 2,4$ moles, $(\text{H}_2) = 0,6$ moles, $P_t = 12,74$ atm; b) $K_c = 895,2$, $K_p = 0,6$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Dada la siguiente ecuación termoquímica: 2H_2 (g) + O_2 (g) \rightarrow $2 \text{H}_2\text{O}$ (g), $\Delta H = -483,6$ kJ. Justifica cuáles de las siguientes afirmaciones son verdaderas y cuáles falsas:

- a) Al formarse 18 g de agua en esas condiciones se desprenden 483,6 kJ.
- b) Dado que $\Delta H < 0$, la formación de agua es un proceso espontáneo.
- c) La reacción de formación del agua será muy rápida.

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

Solución:

a) Falsa. La estequiometría de la reacción indica que en la formación de 2 moles de H_2O , 32 g, es en la que se desprenden 483,6 kJ, y no al formarse 1 mol, 18 g.

b) Depende de la entropía. La espontaneidad de una reacción no solo depende de la variación de entalpía, sino también de la variación de entropía, por lo que, el conocimiento único de la variación de entalpía no es suficiente para afirmar que la reacción es espontánea. Ahora bien, como la reacción química indica que se produce una disminución de la entropía al producirse una disminución en el número de moles de gases, ahora, sabiendo que $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, puede afirmarse que la reacción es espontánea para temperaturas bajas, pues en estas condiciones siempre se cumple que el valor absoluto de la variación de entalpía es mayor que el valor absoluto del producto de la temperatura por la variación de entropía, es decir, $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$, y ello hace que $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$, condición de espontaneidad.

c) Depende de la Temperatura. La velocidad de reacción depende de que las moléculas posean suficiente energía cinética para que el choque entre ellas sea efectivo, o que puedan formar con mayor o menor facilidad el complejo activado (dependiente de la energía de activación que necesitan absorber las moléculas reaccionantes para iniciar la reacción).

A temperaturas bajas es lenta por no ser los choques moleculares efectivos o por su elevada energía de activación. A altas temperaturas es explosiva porque al ser la reacción exotérmica (desprender calor), se hace muy grande el valor de la constante k, según se deduce de la ecuación de Arrhenius, $k =$

$$A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}, \text{ y en consecuencia crece bastante la velocidad de la reacción.}$$

PROBLEMA 1.- Una disolución acuosa de ácido sulfúrico tiene una densidad de $1,05 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, y contiene 147 g de ese ácido en 1.500 mL de disolución. Calcula:

a) La fracción molar del soluto y del disolvente en la disolución.

b) ¿Qué volumen de la disolución anterior hay que tomar para preparar 500 mL de disolución 0,5 M del citado ácido?

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{S}) = 32 \text{ u}$.

Solución:

Los moles de ácido disueltos en la disolución son: $n = \frac{\text{masa}}{\text{masa molar}} = \frac{147 \text{ g}}{98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,5 \text{ moles}$.

La masa de la disolución es: $m = d \cdot V = 1,05 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot 1.500 \text{ mL} = 1.575 \text{ g}$, y al ser 147 g los del ácido, la masa de agua es $1.575 \text{ g} - 147 \text{ g} = 1.428 \text{ g}$.

Los moles de agua en la disolución son $n' = \frac{\text{masa}}{\text{masa molar}} = \frac{1.428 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 79,3 \text{ moles}$.

Los moles totales de ácido y agua en la disolución son $79,3 + 1,5 = 80,8 \text{ moles}$, y la fracción molar de cada componente de la disolución:

$$\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1,5}{80,8} = 0,0186; \quad \chi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{79,3}{80,8} = 0,98.$$

b) En el volumen de disolución a preparar los moles de ácido disueltos son:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = M \cdot V = 0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,5 \text{ L} = 0,25 \text{ moles}.$$

La concentración molar de la disolución inicial es: $M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{1,5 \text{ moles}}{1,5 \text{ L}} = 1 \text{ M}$. Luego, el

volumen que hay que tomar de esta disolución para preparar la nueva es:

$$V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,25 \text{ moles}}{1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,25 \text{ L} = 250 \text{ mL}.$$

Resultado: a) $\chi(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0186$; $\chi(\text{H}_2\text{O}) = 0,98$; b) 250 mL.

PROBLEMA 2.- a) Se hace pasar una corriente eléctrica de 1,5 A a través de 250 mL de una disolución acuosa de iones Cu^{2+} 0,1 M. ¿Cuánto tiempo tiene que transcurrir para que todo el cobre de la disolución se deposite como cobre metálico?

b) Determina el volumen de cloro gaseoso, medido a $27 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm, que se desprenderá en el ánodo durante la electrolisis de una disolución de cualquier cloruro metálico, aplicando una corriente de 4 A de intensidad durante 15 minutos.

DATOS: $F = 96.500 \text{ C}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) Los moles de Cu^{2+} en disolución son los mismos que los de la sal, pues ésta se disocia en su totalidad: $\text{CuSO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$. Estos moles son: $n = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,25 \text{ L} = 0,025 \text{ moles}$, a los que corresponden la masa: $m = \text{moles} \cdot \text{masa molar} = 0,025 \text{ moles} \cdot 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,59 \text{ g}$.

A partir de la ecuación deducida de las leyes de Faraday, se despeja el tiempo, se sustituyen las demás variables por sus valores y se opera, obteniéndose el valor:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \Rightarrow t = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot I} = \frac{1,59 \text{ g} \cdot 2 \cdot 96500 \text{ A} \cdot \text{s}}{63,5 \text{ g} \cdot 1,5 \text{ A}} = 3.221,7 \text{ s} = 0,895 \text{ horas}.$$

b) En el ánodo se produce la semirreacción: $2 \text{Cl}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$, siendo la masa de cloro que se desprende: $m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 4 \text{ A} \cdot 900 \text{ s}}{2 \cdot 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,32 \text{ g}$, a la que corresponden los moles:

$$n(\text{Cl}_2) = \frac{\text{masa}}{M} = \frac{1,32 \text{ g}}{71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,019 \text{ moles, que en las condiciones propuestas ocupan el volumen:}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,019 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 0,457 \text{ L.}$$

Resultado: a) 0,895 horas; b) 0,457 L.