

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- a) Razona con los correspondientes equilibrios en disolución acuosa si las siguientes especies tienen carácter ácido, básico o anfótero: ion hidrogenocarbonato, ion hidrogenosulfuro y amoníaco.

b) Determina si HF reaccionará con las siguientes sustancias: Ca(OH)_2 , CH_3COO^- y HNO_3 . Escribe las correspondientes reacciones ajustadas.

c) Justifica qué hidróxido presentará mayor solubilidad en disolución acuosa: Cr(OH)_3 o Cu(OH)_2 .

DATOS: $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 1,0 \cdot 10^{-7}$; $K_a(\text{HF}) = 6 \cdot 10^{-4}$; $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,4 \cdot 10^{-7}$; $K_{ps}(\text{Cu(OH)}_2) = 2,2 \cdot 10^{-20}$; $K_{ps}(\text{Cr(OH)}_3) = 3,0 \cdot 10^{-29}$.

Solución:

a) Según Brönsted y Lowry, ácido es toda especie química que en disolución es capaz de ceder un protón a otra, y base es toda especie química capaz de aceptar un protón de otra.

De las especies propuestas:

El ión HCO_3^- , en medio acuoso puede ceder un protón y actuar como ácido o aceptar un protón y actuar como base: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$; $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$, luego el anión tiene carácter anfótero.

El ión HS^- al igual que apartado anterior, en medio acuoso, puede actuar como ácido cediendo un protón, que como base aceptándolo: $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$, $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$. Su carácter es anfótero.

El catión NH_4^+ es un ácido por ceder, en medio acuoso, un protón a la base agua:

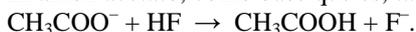


El amoníaco NH_3 , en medio acuoso actúa como base al aceptar un protón del agua:



b) El HF es un ácido que puede reaccionar con el hidróxido de calcio $[\text{Ca(OH)}_2]$, base, según la ecuación química: $2 \text{HF} + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaF}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

El anión acetato, como base que es, también reacciona con el ácido débil HF según la ecuación:



El ácido nítrico, muy fuerte, no reacciona con el ácido fluorhídrico HF.

c) El equilibrio de ionización de la sal es: $\text{Cr(OH)}_3 \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3 \text{OH}^-$.

De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad del hidróxido en disolución es S moles $\cdot \text{L}^{-1}$, la solubilidad de los iones Cr^{3+} es S , y la de los iones OH^- es $3 \cdot S$.

Del producto de solubilidad: $K_{ps} = [\text{Cr}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = S \cdot (3 \cdot S)^3 = 9 \cdot S^4$, despejando S , sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando sale el valor:

$$3 \cdot 10^{-29} = 9 \cdot S^4 \Rightarrow S = \sqrt[4]{\frac{0,3 \cdot 10^{-28}}{9}} = 4,3 \cdot 10^{-8} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Procediendo igual para el hidróxido de cobre (II): $\text{Cu(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{OH}^-$.

Si la solubilidad del hidróxido es S , la de sus iones en disolución será S para el Cu^{2+} y $2 \cdot S$ para el OH^- , luego, $K'_{ps} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = S' \cdot (2 \cdot S')^2 = 4 \cdot S'^3$, sustituyendo las variables conocidas por sus valores, despejando S' y operando:

$$2,2 \cdot 10^{-20} = 4 \cdot S'^3 \Rightarrow S' = \sqrt[3]{\frac{22 \cdot 10^{-21}}{4}} = 1,76 \cdot 10^{-7} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Luego, por ser $S' > S$, el hidróxido de cobre (II) es el más soluble.

PROBLEMA 1.- En la combustión de 48,24 L de una mezcla de n_1 moles de butano y n_2 moles de propano a 25°C y 770 mm de Hg de presión se liberan 5229,88 KJ. Calcula:

a) El número total de moles ($n_1 + n_2$).

b) Las entalpías de combustión de butano y propano. Escribe sus ecuaciones.

c) Los moles de butano y los de propano.

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; ΔH_f° (kJ $\cdot \text{mol}^{-1}$): butano (g) = - 124,7; propano (g) = - 103,8; CO_2 (g) = - 393,5; agua (l) = - 285,8.

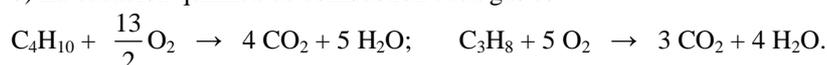
Solución:

P = 1,01 atm.

a) despejando la mezcla gaseosa en la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo valores y operando se tiene el valor:

$$P \cdot V = (n_1 + n_2) \cdot R \cdot T \Rightarrow (n_1 + n_2) = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,01 \text{ atm} \cdot 48,24 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 2 \text{ moles.}$$

b) La ecuación química de combustión cada gas es:



La entalpía de combustión de cada gas es:

$$\Delta H_c^\circ (\text{C}_4\text{H}_{10}) = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{reactivos} = 4 \cdot \Delta H_f^\circ \text{CO}_2 + 5 \cdot \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O} - \Delta H_f^\circ \text{C}_4\text{H}_{10} = 4 \cdot (-393,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 5 \cdot (-285,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 124,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -2.878,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta H_c^\circ (\text{C}_3\text{H}_8) = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{reactivos} = 3 \cdot \Delta H_f^\circ \text{CO}_2 + 4 \cdot \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O} - \Delta H_f^\circ \text{C}_3\text{H}_8 = 3 \cdot (-393,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 4 \cdot (-285,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 103,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -2.219,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

c) La entalpía que corresponde a n_1 y n_2 moles de butano y propano es:

$$n_1 \text{ moles} \cdot (-2.878,3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -2.878,3 \cdot n_1 \text{ kJ}; \quad n_2 \text{ moles} \cdot (-2.219,9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -2.219,9 \cdot n_2 \text{ kJ}.$$

Entre los apartados a) y b) se establece un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas cuya solución son los moles de cada gas:

$$n_1 + n_2 = 2$$

$$2.878,3 \cdot n_1 + 2.219,9 \cdot n_2 = 5.229,88.$$

$$n_1 = 2 - n_2 \Rightarrow 2.878,3 \cdot (2 - n_2) + 2.219,9 \cdot n_2 = 5.229,88 \Rightarrow n_2 = \frac{526,72}{658,4} = 0,8 \text{ moles.}$$

$$n_1 = 1,2 \text{ moles.}$$

Resultado: a) $n_1 = 2$ moles; b) $2.878,3$ y $2.219,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; c) $n_1 = 1,2$ y $n_2 = 0,8$ moles.

PROBLEMA 2.- Se introduce fosgeno (COCl_2) en un recipiente vacío de 2 L de volumen a una presión de 0,82 atm y una temperatura de 227°C , produciéndose su descomposición según el equilibrio:

$\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Sabiendo que en estas condiciones el valor de K_p vale 0,189; calcula:

a) La concentración inicial de fosgeno.

b) Las concentraciones de todas las especies en el equilibrio.

c) La presión parcial de cada uno de los componentes en el equilibrio.

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

Solución:

a) Los moles de fosgeno que se introducen en el recipiente son:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,82 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}} = 0,04 \text{ moles.}$$

$$\text{La concentración inicial de fosgeno es: } [\text{COCl}_2] = \frac{0,04 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,02 \text{ M}$$

b) Si "x" son los moles de COCl_2 que se descomponen, los moles de cada especie en el equilibrio son:



$$\text{La concentración de cada especie en el equilibrio es: } [\text{COCl}_2] = \frac{(0,04 - x) \text{ moles}}{2 \text{ L}} \text{ M; } [\text{CO}] =$$

$$[\text{Cl}_2] = \frac{x \text{ moles}}{2 \text{ L}} \text{ M.}$$

El valor de "x" se determina a partir del valor de K_c , que se obtiene de su relación con K_p :

$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n}$ y como $\Delta n = 2 - 1 = 1$, $K_c = 0,189 \text{ atm} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K})^{-1} = 0,0046 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$; y sustituyendo las concentraciones de las especies en la expresión de K_c se tiene su valor: $K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} \Rightarrow 0,0046 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{x^2}{2 \cdot (0,04 - x)} \Rightarrow x^2 + 0,0092 \cdot x - 0,00037 = 0$, que

resuelta da dos soluciones, una negativa que se desprecia por carecer de sentido, y otra positiva que es la solución real: $x = 0,015 \text{ moles}$.

La concentración de cada especie en el equilibrio es: $[\text{COCl}_2] = \frac{0,025 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,0125 \text{ M}$; $[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = \frac{0,015 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,0075 \text{ M}$.

Las presiones parciales de cada gas se obtienen de la ecuación de estado de los gases perfectos:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{COCl}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,025 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 0,51 \text{ atm.}$$

$$P_{\text{CO}} = P_{\text{Cl}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,015 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 0,31 \text{ atm.}$$

Resultado: a) 0,02 M; b) $[\text{COCl}_2] = 0,0125 \text{ M}$; $[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 0,0075 \text{ M}$; c) $P(\text{COCl}_2) = 0,51 \text{ atm}$; $P(\text{CO}) = P(\text{Cl}_2) = 0,31 \text{ atm}$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- La reacción: $2 \text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g})$ es de primer orden respecto a oxígeno y de segundo respecto a monóxido de carbono.

a) Escribe la ecuación de velocidad y las unidades de la constante de velocidad. Calcula el orden total de la reacción.

b) ¿Qué sucederá con la velocidad si aumenta la temperatura de la reacción?

c) ¿Afectará a la velocidad la disminución del volumen a temperatura constante?

Solución:

a) Su ecuación de velocidad es $v = k \cdot [\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$.

Despejando la constante de velocidad y sustituyendo unidades se obtiene las unidades de k:

$$k = \frac{v}{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{\text{moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{moles}^3 \cdot \text{L}^{-3}} = \text{moles}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

El orden total de una reacción es la suma de los órdenes parciales de cada uno de los reactivos. En este caso es $2 + 1 = 3$.

c) Al ser la velocidad de reacción directamente proporcional a la constante de velocidad k, todo factor que influya sobre la constante de velocidad influirá también sobre la velocidad de reacción.

Un análisis sobre la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, pone de manifiesto que la temperatura y la energía de activación modifican el valor de k y, por tanto, también el de la velocidad de reacción. En

efecto, si aumenta la temperatura la potencia $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ incrementa su valor y, en consecuencia, aumenta el valor de la velocidad de reacción. Si por el contrario disminuye la temperatura disminuye el valor de la potencia y el de k y, por tanto, el de la velocidad de reacción.

c) Si el reactor en el que se produce la reacción es de volumen variable, un aumento de la presión origina una disminución del volumen, lo que se traduce en un aumento de la concentración de los reactivos, mayor número de partículas, lo que produce un incremento del número de choques eficaces entre ellas y, por ello, un aumento de la velocidad.

PROBLEMA 1.- El permanganato de potasio reacciona con agua oxigenada (peróxido de hidrógeno) en disolución de ácido sulfúrico dando lugar a oxígeno, sulfato de manganeso (II), sulfato de potasio y agua.

a) Escribe la ecuación correspondiente, ajústala por el método del ion-electrón e indica cuál es el oxidante y cuál el reductor.

b) Si se consumen 20 mL de una disolución 0,2 M de permanganato potásico para valorar 100 mL de agua oxigenada, ¿cuál será la concentración del agua oxigenada?

c) Calcula el volumen de oxígeno molecular desprendido en la valoración del apartado b), medido a 700 mm Hg y 30 °C.

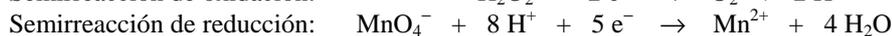
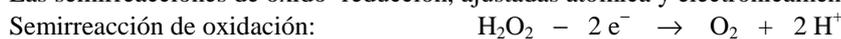
DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

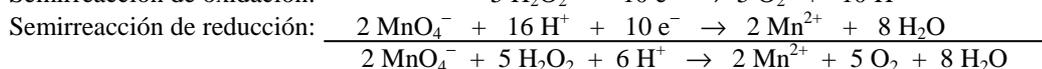
a) La ecuación molecular de la reacción es:



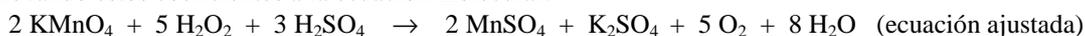
Las semirreacciones de oxido-reducción, ajustadas atómica y electrónicamente son:



Sumando ambas semirreacciones, después de multiplicar la primera por 5 y la segunda por 2, se eliminan los electrones ganados y perdidos por el permanganato y el agua oxigenada, quedando la ecuación iónica ajustada:



y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular:



b) Los moles de permanganato que se utilizan en la reacción son:

$n(\text{KMnO}_4) = M \cdot V = 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,020 \text{ L} = 0,004 \text{ moles}$, y como cada 2 moles de permanganato reaccionan con 5 moles de agua oxigenada, en los 100 mL de H_2O_2 han de encontrarse los moles $0,004 \cdot \frac{5}{2} = 0,01$, siendo la concentración del agua oxigenada: $[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{0,01 \text{ moles}}{0,1 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$.

c) Multiplicando los moles de KMnO_4 por la relación molar $\text{KMnO}_4\text{-O}_2$ (2 a 5) según se desprende de la estequiometría de la reacción, se calculan los moles de oxígeno que se obtienen, y aplicando a estos la ecuación de estado de los gases ideales se halla el volumen.

$0,004 \text{ moles } \text{KMnO}_4 \cdot \frac{5 \text{ moles } \text{O}_2}{2 \text{ moles } \text{KMnO}_4} = 0,01 \text{ moles } \text{O}_2$, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales, despejando el volumen y operando:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,01 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 303 \text{ K}}{0,92 \text{ atm}} = 0,27 \text{ L}.$$

Resultado: b) 0,1 M; c) 0,27 L.

PROBLEMA 2.- Se prepara una disolución de ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) disolviendo 6,1 gramos del ácido en agua para obtener 500 mL de disolución. Sabiendo que el ácido se disocia en un 2,5%:

a) Calcula la constante de disociación del ácido y el pH de dicha disolución.

b) Si sobre la disolución anterior se adicionan 3,6 gramos de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ (sin cambio de volumen) dando lugar a una disolución reguladora, ¿cuál será el pH de la disolución resultante?

DATOS: $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{Na}) = 23 \text{ u}$.

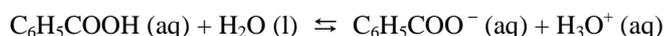
Solución:

a) Los moles de ácido que se disuelven son: $n = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molesr}} = \frac{6,1 \text{ g}}{122 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,05 \text{ moles}$, que

al encontrarse disueltos en 500 mL de disolución proporciona a ésta la concentración molar:

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,05 \text{ moles}}{0,5 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}.$$

La concentración en el equilibrio de cada una de las especies que lo forman son:



Concentración en el equilibrio: $0,1 \cdot (1 - 0,025)$ $0,1 \cdot 0,025$ $0,1 \cdot 0,052$

Sustituyendo estas concentraciones en la constante ácida, K_a , del ácido y operando sale para K_a

$$\text{el valor: } K_a = \frac{[C_6H_5COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{0,0025 \cdot 0,0025}{0,0975} = 6,4 \cdot 10^{-5}.$$

El pH de la disolución se halla calculando el menos logaritmo de la concentración de H_3O^+ :
 $pH = -\log [H_3O^+] = -\log 2,5 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 2,5 = 3 - 0,398 = 2,6.$

b) Los moles de benzoato sódico añadidos son $n' = \frac{\text{gramos}}{\text{masa moles}} = \frac{3,6 \text{ g}}{144 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,025 \text{ moles},$

a los que corresponde la concentración: $[C_6H_5COONa] = \frac{0,025 \text{ moles}}{0,5 \text{ L}} = 0,05 \text{ M}.$

Teniendo presente que debido al efecto del ión común, $C_6H_5COO^-$, la disociación del ácido benzoico puede despreciarse frente a las concentraciones del ácido y su base conjugada, aplicando la ley de acción de masas al equilibrio puede calcularse la $[H_3O^+]$:

$$C_6H_5COOH (aq) \rightleftharpoons C_6H_5COO^- (aq) + H_3O^+ (aq)$$

$$K_a = \frac{[C_6H_5COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_a \cdot [C_6H_5COOH]}{[C_6H_5COO^-]} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{6,4 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{0,05} = 1,28 \cdot 10^{-4},$$

y el pH de la disolución es: $pH = -\log [H_3O^+] = -\log 1,28 \cdot 10^{-4} = 4 - \log 1,28 = 4 - 0,11 = 3,89.$

Resultado: a) $K_a = 6,4 \cdot 10^{-5}$; pH = 2,6; b) pH = 3,89.