

OPCIÓN A

CUESTIÓN 2.- Para el equilibrio $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g})$, indica, justificando

brevemente la respuesta, el efecto de:

- Añadir un catalizador;**
- Aumentar la presión manteniendo constante las demás variables;**
- Añadir oxígeno;**
- Eliminar agua.**

Solución:

a) El catalizador no afecta para nada el equilibrio. Su presencia disminuye la E_a de los procesos directo e inverso, aumentando sus velocidades y consiguiendo el equilibrio más rápidamente.

b) Un aumento de la presión disminuye el volumen del reactor y, debido a esta disminución de capacidad, el sistema evoluciona (principio de Le Chatelier) haciendo que reaccione vapor de agua y oxígeno para producir agua oxigenada hasta alcanzar un nuevo equilibrio, es decir, el sistema desplaza el equilibrio hacia el miembro con menor número de moles, hacia la izquierda.

c) Al aumentar la concentración de uno de los productos, se incrementa la reacción entre el H_2O y el O_2 , para disminuir su concentración, desplazándose el equilibrio (principio de Le Chatelier) hacia la formación del reactivo, hacia la izquierda, hasta alcanzar un nuevo equilibrio.

d) La eliminación de uno de los productos ocasiona el efecto contrario al apartado anterior, es decir, se incrementa la descomposición del agua oxigenada desplazándose el equilibrio hacia la derecha.

CUESTIÓN 3.- A partir de los siguientes potenciales de reducción estándar: $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$ y $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$, indica, justificando brevemente la respuesta, si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones:

- Con un electrodo de Zn^{2+}/Zn y otro de Cd^{2+}/Cd no se puede construir una pila, ya que ambos tienen potenciales de reducción estándar negativos y hace falta que uno sea positivo.**
- Si en una disolución que contiene iones Cu^{2+} se introduce una lámina de cinc, sobre ella se depositará cobre metálico.**
- Si a una disolución que iones Cd^{2+} se añaden iones Cu^{2+} , se depositará cobre metálico.**

Solución:

a) Falsa. Al ser los potenciales de distinto valor, aunque sean del mismo signo puede construirse una pila. De ánodo actúa siempre el electrodo de potencial estándar de reducción más negativo o menos positivo, el par Zn^{2+}/Zn , del que se toman los electrones, y de cátodo el electrodo de potencial estándar de reducción menos negativo o más positivo, el par Cd^{2+}/Cd , en el que se depositan los electrones.

b) Verdadera. Por ser el potencial estándar del cinc negativo y el del cobre positivo, cuando se introduce una barra de cinc en una disolución de Cu^{2+} , se produce una reacción redox pasando iones Zn^{2+} de la barra de cinc a la disolución, y depositándose Cu metálico en la barra de cinc.

Las semirreacciones son: $\text{Zn} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$; $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$.

c) Falsa. No ocurre ninguna reacción redox, pues la forma oxidada del par de menor potencial (potencial negativo) no puede nunca reducir a la forma oxidada del par de mayor potencial (potencial positivo). Ambas especies tienen tendencia a ganar electrones y no hay ninguna especie para cederlos.

PROBLEMA 2.- Se añaden 1,08 g de HClO_2 a 427 mL de una disolución de NaClO_2 0,015 M. Admitiendo que el volumen de la disolución no varía, calcula las concentraciones finales de todas las especies presentes sabiendo que la constante de ionización del ácido HClO_2 es $K_a = 1,1 \cdot 10^{-2}$.

DATOS: $M (\text{H}) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M (\text{Cl}) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M (\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M (\text{Na}) = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

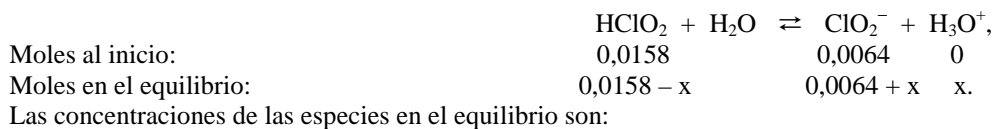
Solución:

El NaClO_2 es una sal que se encuentra en disolución totalmente ionizada, siendo los moles de ClO_2^- : $n = M \cdot V = 0,015 \text{ moles} \cdot 0,427 \text{ L} = 0,0064 \text{ moles}$.

Los moles de HClO_2 que se adiciona a la disolución de NaClO_2 son:

$$\text{Moles HClO}_2 = \frac{\text{gramos}}{M(\text{HClO}_2)} = \frac{1,08 \text{ g}}{68,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0158 \text{ moles}$$

Por efecto del ión común, el ácido HClO_2 encuentra su ionización restringida, y siendo "x" los moles de ácido que se ionizan, los moles de las distintas especies al inicio y en el equilibrio de ionización son:



Las concentraciones de las especies en el equilibrio son:

$$[\text{HClO}_2] = \frac{\text{moles}}{\text{litros}} = \frac{0,0158 - x}{0,427} \text{ M}; \quad [\text{ClO}_2^-] = \frac{0,0064 + x}{0,427} \text{ M}; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{x}{0,427} \text{ M}$$

Llevando estas concentraciones a la constante de ionización del ácido, K_a :

$$K_a = \frac{[\text{ClO}_2^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}_2]} \Rightarrow 1,1 \cdot 10^{-2} = \frac{\frac{0,0064 + x}{0,427} \cdot \frac{x}{0,427}}{\frac{0,0158 - x}{0,427}} = \frac{0,0064 \cdot x + x^2}{0,427^2} = \frac{0,0064 \cdot x + x^2}{0,427 \cdot (0,0158 - x)}, \text{ y}$$

operando sale la ecuación de segundo grado $x^2 + 0,011 \cdot x - 0,000074 = 0$, que resuelta produce para x el valor: $x = 0,0047 \text{ moles}$.

Las concentraciones en el equilibrio de las distintas especies son:

$$[\text{HClO}_2] = \frac{(0,0158 - 0,0047) \text{ moles}}{0,427 \text{ L}} = 0,026 \text{ M}; \quad [\text{ClO}_2^-] = \frac{0,0064 + 0,0047}{0,427} = 0,026 \text{ M};$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,0047}{0,427} = 0,011 \text{ M}; \quad [\text{Na}^+] = 0,015 \text{ M}$$

Resultado: $[\text{HClO}_2] = 0,026 \text{ M}$; $[\text{ClO}_2^-] = 0,026 \text{ M}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,011 \text{ M}$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- a) Indica justificando brevemente la respuesta, si es válida la siguiente combinación de números cuánticos: (3, 0, -1, +1/2).

b) Determina cuántos electrones caben en cada orbital con $n = 3$.

c) Indica los números cuánticos (n, l, m, s) de todos los electrones que pueden encontrarse en un orbital 5p.

Solución:

a) No es válida. La razón de la invalidez de este conjunto de números cuánticos se encuentra en el valor de **m_s**, pues nunca puede tener un valor distinto de 0 cuando **l** vale 0.

b) Con número cuántico $n = 3$ existen los siguientes orbitales: un orbital 3s con dos electrones, tres orbitales 3p con seis electrones y cinco orbitales 3d con diez electrones. El número total de electrones que caben en el conjunto de estos orbitales son 18.

c) En los orbitales 5p caben 6 electrones, siendo los números cuánticos de cada uno de ellos:

$$(5, 1, -1, -\frac{1}{2}); (5, 1, -1, \frac{1}{2}); (5, 1, 0, -\frac{1}{2}); (5, 1, 0, \frac{1}{2}); (5, 1, 1, -\frac{1}{2}); (5, 1, 1, \frac{1}{2}).$$

CUESTIÓN 2.- Dada la reacción de oxidación-reducción $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeCl}_2 \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$.

a) Indica los estados de oxidación de todos los elementos en cada una de las especies químicas de la reacción.

b) Escribe y ajusta las semirreacciones de oxidación y reducción en medio ácido.

c) Escribe la reacción global ajustada.

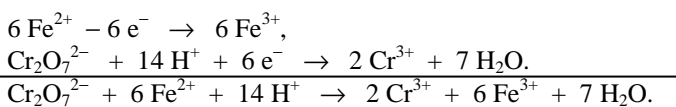
d) Identifica, justificando brevemente la respuesta, el agente oxidante y el reductor.

Solución:

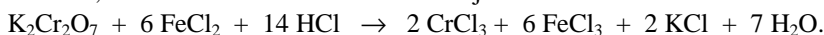
a) Reactivos: $K_2Cr_2O_7$; K (+ 1); Cr (+ 6); O (- 2); $FeCl_2$; Fe (+ 2); Cl (- 1).
Productos: Cr (+ 3); Fe (+ 3).

b) Semirreacción de oxidación: $Fe^{2+} - 1 e^- \rightarrow Fe^{3+}$,
Semirreacción de reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$.

c) Multiplicando por 6 la semirreacción de oxidación para igualar los electrones intercambiados y sumándolas, se obtiene la reacción global ajustada:



Llevando los coeficientes de la ecuación iónica a la molecular y sustituyendo los protones por ácido clorhídrico, se obtiene la ecuación molecular ajustada:



d) Agente oxidante es la especie que oxida a otra reduciéndose ella, y agente reductor es la especie que reduce a otra oxidándose ella.

Al pasar el número de oxidación del cromo de + 6 a + 3, el $K_2Cr_2O_7$ es el agente oxidante, pues oxida al Fe^{2+} reduciéndose él a Cr^{3+} , mientras que el $FeCl_2$, en el que el número de oxidación del Fe pasa de + 2 a + 3, es el agente reductor, pues reduce al Cr^{6+} oxidándose él a Fe^{3+} .

PROBLEMA 1.-Para el proceso $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, la constante de equilibrio a 760 K vale $K_c = 33,3$. Si se inyectan simultáneamente 1,50 g de PCl_5 y 15 g de PCl_3 en un recipiente de 36,3 mL, calcula las concentraciones de todas las sustancias en el equilibrio a esa temperatura.

DATOS: $M(P) = 31 g \cdot mol^{-1}$; $M(Cl) = 35,5 g \cdot mol^{-1}$.

Solución:

$$M(PCl_5) = 208,5 g \cdot mol^{-1}; \quad M(PCl_3) = 137,5 g \cdot mol^{-1}.$$

Los moles iniciales de PCl_5 y PCl_3 en el recipiente son:

$$\text{Moles de } PCl_5 = \frac{\text{gramos}}{M(PCl_5)} = \frac{1,50\text{-g}}{208,5\text{-g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0072 \text{ moles};$$

$$\text{Moles de } PCl_3 = \frac{\text{gramos}}{M(PCl_3)} = \frac{15\text{-g}}{137,5\text{-g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,11 \text{ moles}.$$

Los moles de las distintas especies al inicio y en el equilibrio, siendo "x" los moles de PCl_5 que se disocian son:



Las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio son:

$$[PCl_5] = \frac{0,0072 - x}{0,0363} \text{ M}; \quad [PCl_3] = \frac{0,11 + x}{0,0363} \text{ M}; \quad [Cl_2] = \frac{x}{0,0363} \text{ M}.$$

Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio K_c :

$$K_c = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]} \Rightarrow 33,3 = \frac{0,11 + x}{0,0363} \cdot \frac{x}{0,0363} = \frac{0,11 \cdot x + x^2}{0,0363 \cdot (0,0072 - x)}, \text{ y operando sale la ecuación de}$$

segundo grado $x^2 + 1,319 \cdot x - 0,0087 = 0$, que resuelta produce para x el valor: $x = 0,0065$ moles, siendo las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio:

$$[PCl_5] = \frac{0,0072 - 0,0065}{0,0363} = 0,019 \text{ M}; \quad [PCl_3] = \frac{0,11 + 0,0065}{0,0363} = 3,21 \text{ M}; \quad [Cl_2] = \frac{0,0065}{0,0363} = 0,179 \text{ M}.$$

Resultado: $[PCl_5] = 0,019 \text{ M}$; $[PCl_3] = 3,21 \text{ M}$; $[Cl_2] = 0,179 \text{ M}$.