

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Justifica la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

a) La reacción: $\text{CaCO}_3 (\text{s}) \rightarrow \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$, $\Delta H > 0$ es espontánea a cualquier temperatura.

b) La entalpía de la reacción $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3\text{Cl}$ calculada a partir de los valores de energía media de enlace, está entre -100 y -150 KJ/mol.

DATOS: ΔH_{enlace} (KJ/mol): (C-H) = 414; (Cl-Cl) = 242; (H-Cl) = 432 y (C-Cl) = 339.

Solución:

a) Para que una reacción sea espontánea $\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$. En esta reacción se pasa de 1 mol sólido a 1 mol sólido y 1 mol gas, por lo que aumenta el desorden molecular, es decir, $\Delta S > 0$, y al ser además $\Delta H > 0$, resulta que $\Delta G < 0$ sólo para temperaturas altas, pues, en estos casos, el producto $-T \cdot \Delta S > 0$, lo que pone de manifiesto que la afirmación es falsa.

b) La entalpía de una reacción se puede calcular, de forma aproximada, a partir de la energía de enlace de las sustancias que forman parte de la misma:

$$\Delta H_r = \sum n \cdot \Delta H_{\text{enlaces rotos}} - \sum m \cdot \Delta H_{\text{enlaces formados}}$$

En la reacción propuesta se rompen los 4 enlaces C-H y el enlace Cl-Cl y se forman 3 enlaces C-H, un enlace 1 enlace C-Cl y 1 enlace H-Cl. Luego:

$$\Delta H_r = 4 \cdot \Delta H(\text{C-H}) + \Delta H(\text{Cl-Cl}) - [(3 \cdot \Delta H(\text{C-H}) + \Delta H(\text{C-Cl}) + \Delta H(\text{H-Cl})] = 4 \cdot 414 + 242 - (3 \cdot 414 + 339 + 432) = 1.898 - 2.013 = -115 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
, lo que indica que la afirmación es verdadera.

PROBLEMA 1.- Se tiene una disolución de ácido hipobromoso (HBrO) 0,1 M que tiene el mismo pH que una disolución de HCl $1,45 \cdot 10^{-5}$ M. Calcula:

a) El pH de la disolución del ácido hipobromoso y su constante K_a .

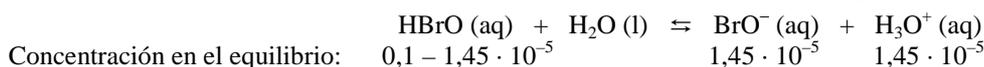
b) El grado de disociación de HBrO si se reduce la concentración inicial a la mitad.

c) El volumen de una disolución de NaOH 0,25 M necesario para neutralizar 20 mL de la disolución de HBrO 0,1 M. Escribe la ecuación de neutralización.

Solución:

a) El HCl es un ácido muy fuerte que se encuentra totalmente ionizado en disolución acuosa, y su pH es: $\text{pH} = -\log 1,45 \cdot 10^{-5} = 5 - \log 1,45 = 5 - 0,16 = 4,84$, que es el pH de la disolución de HBrO.

La concentración de iones H_3O^+ en el equilibrio de ionización del HBrO es la del ácido HCl, que es también la de los iones BrO^- , siendo la concentración de las distintas especies en el equilibrio:

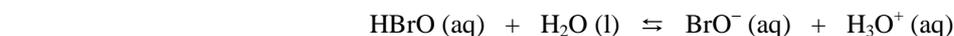


$$\text{Concentración en el equilibrio: } 0,1 - 1,45 \cdot 10^{-5} \qquad 1,45 \cdot 10^{-5} \qquad 1,45 \cdot 10^{-5}$$

Llevadas estas concentraciones a la constante ácida y operando se determina su valor:

$$K_a = \frac{[\text{BrO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HBrO}]} = \frac{(1,45 \cdot 10^{-5})^2}{0,1 - 1,45 \cdot 10^{-5}} = 2,1 \cdot 10^{-9}$$

b) La nueva concentración del ácido es: $[\text{HBrO}] = 0,05$ M, y siendo α el grado de ionización, la concentración de las distintas especies al inicio y en el equilibrio es:



$$\text{Concentración inicial: } 0,05 \qquad 0 \qquad 0$$

$$\text{Concentración equilibrio: } 0,05 \cdot (1 - \alpha) \qquad 0,05 \cdot \alpha \qquad 0,05 \cdot \alpha$$

Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio, deprecando α en el denominador y operando, se tiene el valor:

$$K_a = \frac{[\text{BrO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HBrO}]} \Rightarrow 2,1 \cdot 10^{-9} = \frac{(0,05 \cdot \alpha)^2}{0,05 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = 2,05 \cdot 10^{-4}$$
, que en tanto por ciento es

$$\alpha = 2,05 \cdot 10^{-2} = 0,0205 \%$$

c) La ecuación de neutralización es: $\text{HBrO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaBrO} + \text{H}_2\text{O}$, en la que se aprecia que un mol de ácido se neutraliza con un mol de base. Luego:

Moles de ácido: $n(\text{HBrO}) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,020 \text{ L} = 0,002 \text{ moles}$, lo que pone de manifiesto que se necesitan los mismos moles de base para que se produzca la neutralización, por lo que, el volumen de base que se necesita emplear es: $V = \frac{\text{moles base}}{\text{molaridad}} = \frac{0,002 \text{ moles}}{0,25 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,008 \text{ L} = 8 \text{ mL}$.

Resultado: a) pH = 4,84; $K_a = 2,1 \cdot 10^{-9}$; b) $\alpha = 0,0205 \%$; c) V = 8 mL.

PROBLEMA 2.- Para la siguiente reacción redox: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{FeCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$.

a) Ajusta la ecuación por el método del ión-electrón señalando el agente oxidante y el agente reductor.

b) Determina la masa de CrCl_3 obtenido si se adicionan 20,6 g de dicromato de potasio sobre 300 mL de FeCl_2 2 M.

c) ¿Qué volumen de HCl del 37% de riqueza y densidad 1,18 g/cm³ será necesario para consumir los 20,6 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?

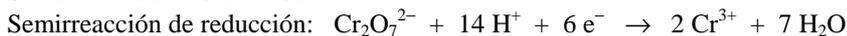
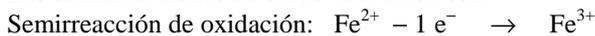
DATOS: $A_r(\text{Cr}) = 52 \text{ u}$; $A_r(\text{K}) = 39 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{Fe}) = 56 \text{ u}$.

Solución:

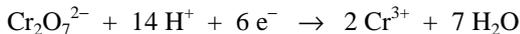
a) Al pasar el dicromato de potasio a ión cromo (III), el dicromato es la especie que se reduce, siendo, por tanto, el oxidante, pues provoca la oxidación del hierro del cloruro ferroso.

El Fe^{2+} al pasar a Fe^{3+} se oxida, y es la especie reductora que provoca la reducción del dicromato.

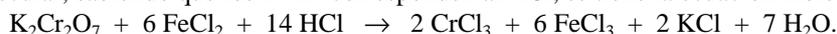
Las semirreacciones de oxido-reducción son:



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 6 para igualar los electrones ganados y perdidos y sumándolas para eliminarlos, queda la ecuación iónica ajustada:



Llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, sabiendo que los 14 H^{+} corresponden al HCl, se tiene la ecuación molecular ajustada.



b) La estequiometría de la ecuación anterior indica que un mol de dicromato de potasio reacciona con 6 moles de dicloruro de hierro para producir 2 moles de tricloruro de cromo, por lo que, calculando los moles de cada una de las especies que se emplean, se conocerá la que se encuentra por defecto y, en consecuencia, la masa de tricloruro de cromo que se obtiene.

$$\text{Moles de dicromato de potasio: } n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{20,6 \text{ g}}{294 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,07 \text{ moles.}$$

$$\text{Moles de dicloruro de hierro: } n' = M \cdot V = 2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,3 \text{ L} = 0,6 \text{ moles.}$$

El dicromato de potasio es el reactivo que se encuentra por defecto, reactivo limitante, lo que indica que se necesitan $0,07 \cdot 6 = 0,42$ moles de dicloruro de hierro para que la reacción sea completa, obteniéndose $0,07 \cdot 2 = 0,14$ moles de tricloruro de cromo a los que corresponden la masa:

$$0,14 \text{ moles } \text{CrCl}_3 \cdot 158,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 22,19 \text{ g.}$$

c) La estequiometría de la reacción indica que un mol de dicromato reacciona con 14 moles de HCl, por lo que procediendo como antes se determina el volumen de ácido necesario.

La concentración molar de 1 L de disolución de HCl es:

$$1,18 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{37 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g NH}_3} = 11,96 \text{ M.}$$

Moles de dicromato de potasio: $n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{20,6 \text{ g}}{294 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,07 \text{ moles}$, necesiándose de ácido HCl para la reacción completa 14 veces más moles, es decir $0,07 \cdot 14 = 0,98$ moles, los cuales se encuentran disueltos en el volumen: $V = \frac{\text{moles ácido}}{\text{molaridad}} = \frac{0,98 \text{ moles}}{11,96 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,082 \text{ L} = 82 \text{ mL}$.

Resultado: b) 22,19 g CrCl_3 ; c) V = 82 mL.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 2.- Responde de forma justificada a las siguientes preguntas:

a) ¿Qué sal CaCO_3 o CaF_2 será más soluble en agua, sabiendo que sus constantes de solubilidad K_{ps} son $8,7 \cdot 10^{-9}$ y $4 \cdot 10^{-11}$ respectivamente? Escribe los correspondientes equilibrios de solubilidad.

b) ¿Tiene carácter anfótero el ión HCO_3^- ?

DATOS: H_2CO_3 ($K_{a1} = 4,4 \cdot 10^{-7}$; $K_{a2} = 4,6 \cdot 10^{-11}$).

Solución: (PENDIENTE DE FINALIZACIÓN)

a) El equilibrio de disociación de la sal CaCO_3 es: $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+}$.

El producto de solubilidad de la sal es el producto de las concentraciones, o también, el producto de las solubilidades de las especies iónicas, por lo que:

$$K_{ps} = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{Ca}^{2+}] = S \cdot S = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{8,7 \cdot 10^{-9}} = 9,33 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Del mismo modo, el equilibrio de ionización de la sal CaF_2 es: $\text{CaF}_2 \rightleftharpoons 2 \text{F}^- + \text{Ca}^{2+}$.

Procediendo como en el caso anterior, siendo S la solubilidad del catión y 2 S la del anión, el producto de solubilidad de la sal es: $K_{ps} = 4 \cdot 10^{-11} = [\text{F}^-]^2 [\text{Ca}^{2+}] = (2 \cdot S)^2 \cdot S = 4 \cdot S^3 \Rightarrow$

$$\Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 10^{-11}}{4}} = 2,15 \cdot 10^{-4}.$$

Orden solubilidad: $\text{CaF}_2 > \text{CaCO}_3$, es decir, la sal CaCO_3 es la más soluble.

b) El ión HCO_3^- se hidroliza en agua según los equilibrios: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$, que al proporcionar a la disolución iones hidróxido, da a la misma un carácter básico.

También la hidrólisis de anión puede ser: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$, que al producir iones oxonios proporciona a la disolución carácter ácido. El poder actuar de ambas formas, indica que el anión HCO_3^- es anfótero.

PROBLEMA 1.- Se introducen 4 moles de metano junto con 1 mol de agua y 2,6 moles de hidrógeno gaseosos en un reactor de 2 L y se eleva la temperatura a 800°C. Sabiendo que una vez alcanzado el equilibrio $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$, se detectan 0,8 moles de monóxido de carbono, determina:

a) Las presiones parciales de todos los gases en el equilibrio.

b) Los valores de K_c y K_p .

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

Solución:

a) De la estequiometría de la reacción se deduce que si, en el equilibrio aparecen 0,8 moles de CO (g), ello indica que de CH_4 (g) y H_2O han reaccionado 0,8 moles y quedan sin reaccionar $4 - 0,8 = 3,2$ moles de CH_4 y $1 - 0,8 = 0,2$ moles de H_2O , mientras que de H_2 , además de los 2,6 moles que se habían introducidos, se forman $3 \cdot 0,8 = 2,4$ moles, quedando en el equilibrio $2,6 + 2,4 = 5$ moles de H_2 .

Aplicando a cada gas la ecuación de estado de los gases ideales, en las condiciones indicadas, se determina la presión parcial de cada gas en el equilibrio:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{CH}_4} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{3,2 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1.073 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 140,78 \text{ atm}.$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,2 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1.073 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 8,8 \text{ atm}.$$

$$P_{\text{CO}} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,8 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1.073 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 35,2 \text{ atm}.$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{5 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1.073 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 219,96 \text{ atm}.$$

$$b) K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} = \frac{35,2 \cdot 219,96^3}{140,78 \cdot 8,8} = 3,024 \cdot 10^5 = 302.400$$

De la relación entre las constantes de equilibrio se determina el valor de K_c :

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}, \text{ y como } \Delta n = -2 = 2, \text{ sale para } K_c = \frac{K_p}{(R \cdot T)^2} = \frac{3,024 \cdot 10^5}{(0,082 \cdot 1,073)^2} = 39,06.$$

PROBLEMA 2.- Para determinar la pureza de una muestra de sulfato de aluminio (III) se hace reaccionar con cloruro de bario para dar sulfato de bario y cloruro de aluminio (III).

a) Escribe la ecuación química ajustada.

b) Calcula la pureza de una muestra de 0,5 g de sulfato de aluminio impuro que tras reaccionar, genera 1 g de sulfato de bario.

c) Calcula la cantidad de calor necesario para que reaccionen los 0,5 g de sulfato de aluminio teniendo en cuenta la pureza calculada en el apartado b).

DATOS: $\Delta H^\circ(\text{formación})$ (kJ/mol): sulfato de aluminio (s) = -3.420,4; cloruro de bario (s) = -860; sulfato de bario (s) = -1.464,4; cloruro de aluminio (s) = -692,5; $A_r(\text{Al}) = 27$ u; $A_r(\text{S}) = 32,1$ u; $A_r(\text{O}) = 16$ u; $A_r(\text{Ba}) = 137,3$ u; $A_r(\text{Cl}) = 35,5$ u.

Solución:

a) La reacción que tiene lugar es: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{BaCl}_2 \rightarrow 3 \text{BaSO}_4 + 2 \text{AlCl}_3$.

b) Los moles que corresponden a los 0,5 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y 1 g de BaSO_4 son:

$$n(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{0,5 \text{ g}}{342,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0146 \text{ moles.}$$

$$n'(\text{BaSO}_4) = \frac{1 \text{ g}}{233,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0043 \text{ moles.}$$

Al ser la estequiometría de la reacción es 1 a 3, es decir, 1 mol de sulfato de aluminio producen 3 moles de sulfato de bario, lo que indica, que los moles de sulfato de aluminio necesario para obtener los 0,0043 moles de sulfato de bario son $\frac{0,0043 \text{ moles}}{3} = 0,0014$ moles, a los que corresponden la masa:

$$0,0014 \text{ moles} \cdot \frac{342,3 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,48 \text{ g, siendo el porcentaje de pureza de la muestra empleada:}$$

$$\text{Pureza muestra: } \frac{0,48}{0,5} \cdot 100 = 96 \text{ \%}.$$

c) El calor de reacción se obtiene de la expresión:

$$\Delta H = \sum \Delta H^\circ_{\text{produc}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{react}} = 2 \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{AlCl}_3) + 3 \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{BaSO}_4) - [\Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) + 3 \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{BaCl}_2)] = 2 \cdot (-692,5) + 3 \cdot (-1464,4) - [-3420,4 + 3 \cdot (-860)] = 222,2 \text{ kJ/mol.}$$

$$0,0014 \text{ moles de } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 222,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,31 \text{ kJ.}$$