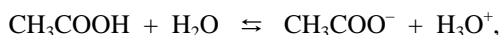


OPCIÓN A

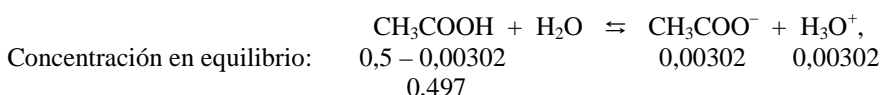
PROBLEMA 1.- Al disolver 0,5 moles de ácido acético, CH_3COOH , en agua hasta un volumen de 1 L, el pH de la disolución resultante es 2,52. Sabiendo que este ácido se disocia en disolución acuosa según:



- Calcula las concentraciones de las distintas especies presentes en el equilibrio.
- Calcula el valor de la constante de disociación del ácido, K_a .

Solución:

a) Por ser el volumen de la disolución 1 L su concentración molar es 0,5 M, y si el pH es 2,52, la concentración de iones oxonios, H_3O^+ , en el equilibrio de disociación es: $\text{pH} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,52} = 10^{0,48} \cdot 10^{-3} = 3,02 \cdot 10^{-3}$ M, que es la misma de los iones acetatos, CH_3COO^- . Luego, la concentración de las especies en el equilibrio es:



b) Llevando estos valores a la constante de equilibrio y operando se obtiene su valor:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(0,00302)^2}{0,497} = 1,83 \cdot 10^{-5}.$$

Resultado: a) $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,497$ M; $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,00302$ M; b) $K_a = 1,83 \cdot 10^{-5}$.

PROBLEMA 2.- Se hace pasar una corriente de 0,452 amperios durante 1,5 horas a través de una celda de electrólisis que contiene CaCl_2 fundido.

a) Escribe las reacciones que se producen en el cátodo y en el ánodo, así como la reacción global.

b) Calcula la cantidad de calcio que se depositará.

c) Calcula el volumen de cloro gaseoso, medido a 700 mm Hg y 25 °C que se desprenderá.

DATOS: $F = 96.500$ C; $R = 0,082$ atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹; $A_r(\text{Ca}) = 40$ u; $A_r(\text{Cl}) = 35,5$ u.

Solución:

700 mm Hg = 0,92 atm.

a) En el cátodo se produce la semirreacción de reducción: $\text{Ca}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Ca}$.

La semirreacción de oxidación tiene lugar en el ánodo: $2 \text{Cl}^- - 2 e^- \rightarrow \text{Cl}_2$.

La reacción global es: $\text{Ca}^{2+} + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Ca} + \text{Cl}_2$.

b) A partir de la ecuación deducida de las leyes de Faraday, sustituyendo las variables por sus valores y operando, se obtiene el valor: $m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{40 \text{ g} \cdot 0,452 \text{ A} \cdot 5.400 \text{ s}}{2 \cdot 96.500 \text{ C}} = 0,51$ g.

c) Procediendo como en el apartado b), se obtiene la masa de cloro que se desprende:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,452 \text{ A} \cdot 5.400 \text{ s}}{2 \cdot 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,898 \text{ g}, \text{ a la que corresponden los moles:}$$

$$n(\text{Cl}_2) = \frac{\text{masa}}{M} = \frac{0,898 \text{ g}}{71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,013 \text{ moles}, \text{ que en las condiciones propuestas ocupan el volumen:}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,013 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{0,92 \text{ atm}} = 0,345 \text{ L}.$$

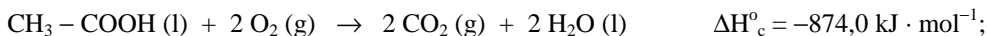
Resultado: b) 0,51 g Ca; b) 0,345 L Cl₂.

PROBLEMA 3.- El calor de combustión del ácido acético, CH_3COOH (l), es -874 kJ · mol⁻¹. Sabiendo que las entalpías de formación estándar del CO_2 (g) y H_2O (l) son, respectivamente, $-393,3$ y $-285,6$ kJ · mol⁻¹. Calcula:

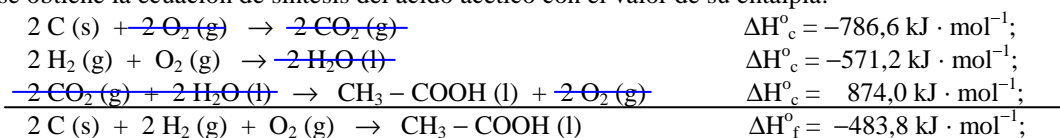
- a) La entalpía estándar de formación del ácido acético empleando la ley de Hess.
 b) ¿Qué produce más calor, la combustión de 0,5 kg de carbono o la de 0,5 kg de ácido acético?
 DATOS: $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$.

Solución:

a) Las reacciones de combustión del C, H₂ y CH₃ – COOH con sus respectivas entalpías son:



Multiplicando las ecuaciones de combustión del C e H por 2, incluida sus entalpías, invirtiendo la ecuación de combustión del CH₃ – COOH, cambiando el signo a su entalpía, y sumándolas, ley de Hess, se obtiene la ecuación de síntesis del ácido acético con el valor de su entalpía:



b) Pasando a moles las masas de carbono y ácido acético se hallan los calores que desprenden en su combustión.

$$\text{Los moles de C son: } n(\text{C}) = \frac{\text{masa}}{\text{masa molar}} = \frac{500 \text{ g}}{12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 41,67 \text{ moles.}$$

$$\text{Los moles de CH}_3\text{COOH son: } n(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{\text{masa}}{\text{masa molar}} = \frac{500 \text{ g}}{60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 8,33 \text{ moles.}$$

El calor desprendido por los moles de carbono y acético es:

$$41,67 \text{ moles C} \cdot (-393,3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -16.388,81 \text{ kJ. Calor desprendido.}$$

$$8,33 \text{ moles CH}_3\text{COOH} \cdot (-874,0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -7.280,42 \text{ kJ. Calor desprendido.}$$

De los valores obtenidos se comprueba que la combustión de los 0,5 Kg de carbón desprende más calor que la combustión de los 0,5 Kg de ácido acético.

Resultado: a) $\Delta H_f^\circ = -483,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) El carbón.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- Algunas bacterias degradan la glucosa (C₆H₁₂O₆) mediante un proceso denominado fermentación alcohólica, produciendo etanol, CH₃CH₂OH y dióxido de carbono, CO₂:

C₆H₁₂O₆ (s) → 2 CH₃CH₂OH (l) + 2 CO₂ (g). Sabiendo que las entalpías de combustión de la glucosa y del etanol son -2.815 kJ · mol⁻¹ y -1.372 kJ · mol⁻¹, respectivamente:

a) Determina, utilizando la ley de Hess, la energía intercambiada en la fermentación de un mol de glucosa.

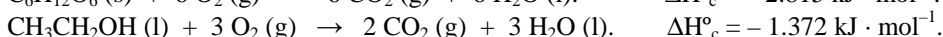
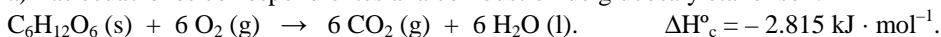
b) Indica justificando la respuesta si dicha reacción es endotérmica o exotérmica.

c) Calcula la cantidad de etanol que se produce en la fermentación de 0,5 kg de glucosa.

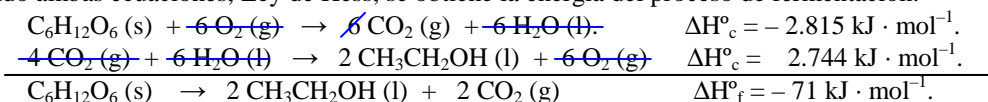
DATOS: $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$.

Solución:

a) Las ecuaciones correspondientes a la combustión de glucosa y etanol son:



Invirtiendo la combustión del etanol, con cambio de signo en la entalpía, multiplicando por 2 y sumando ambas ecuaciones, Ley de Hess, se obtiene la energía del proceso de fermentación:



b) Al ser energía negativa es emitida al medio, lo que pone de manifiesto que la fermentación de la glucosa es un proceso exotérmico.

$$c) \text{ Los } 0,5 \text{ Kg de glucosa son en moles: } n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{500 \text{ g}}{180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,78 \text{ moles,}$$

y si en la fermentación de 1 mol de glucosa se producen 2 moles de etanol, los 2,78 moles producirán: $2,78 \text{ moles} \cdot 2 = 5,56 \text{ moles}$, a los que corresponden la masa: $5,56 \text{ moles} \cdot 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 255,76 \text{ g etanol}$.

Resultado: a) $\Delta H_f^\circ = -71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) Exotérmica; c) 255,76 g.

PROBLEMA 2.- a) Escribe el equilibrio de solubilidad de yoduro de plomo (II), PbI_2 .

b) Calcula la solubilidad en agua del yoduro de plomo (II) en moles $\cdot \text{L}^{-1}$.

c) Explica, justificando la respuesta, hacia donde se desplaza el equilibrio de precipitación si se añade a una disolución saturada de PbI_2 volúmenes de otra disolución de PbSO_4 . ¿Se disolverá más o menos el yoduro de plomo (II)?

DATOS: $K_{ps}(\text{PbI}_2) = 1,4 \cdot 10^{-8}$.

Solución:

a) El equilibrio de solubilidad del compuesto es: $\text{PbI}_2(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{I}^-$.

b) El producto de solubilidad del compuesto, en función de las concentraciones y solubilidad, del compuesto es: $K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2$; y como la concentración del ión Pb^{2+} es igual a la solubilidad del compuesto, es decir, $[\text{Pb}^{2+}] = S$, y la del anión $[\text{I}^-] = 2 \cdot S$, el producto de solubilidad es también:

$K_{ps} = S \cdot (2 \cdot S)^2$. Si se despeja la solubilidad de esta expresión, se sustituyen valores y se opera se tiene:

$$1,4 \cdot 10^{-8} = 4 \cdot S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{1,4 \cdot 10^{-8}}{4}} = \sqrt[3]{0,35 \cdot 10^{-8}} = \sqrt[3]{3,5 \cdot 10^{-9}} = 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} (\text{M}).$$

c) Al añadir al equilibrio de solubilidad de la sustancia volúmenes de otra disolución de PbSO_4 , sal soluble en agua, la concentración de los iones Pb^{2+} en la nueva disolución que se forma es la suma de la procedente de la solubilidad del PbI_2 más la añadida, y como la concentración del ión yoduro procedente de la solubilidad del compuesto poco soluble es muchísimo inferior a la que se ha añadido de disolución de PbSO_4 , el equilibrio se desplazará hacia la izquierda, es decir, hacia la formación de producto insoluble.

De lo expuesto se deduce que el producto poco soluble, PbI_2 , disminuye su solubilidad al añadir volúmenes de una disolución de PbSO_4 .

Resultado: b) $S = 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$; c) Menos.

CUESTIÓN 3.- Dados los siguientes potenciales de reducción estándar: $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$. Responde justificando la respuesta a las siguientes cuestiones, escribiendo la reacción global así como el potencial de la reacción global correspondiente.

a) ¿Se desprenderá hidrógeno cuando se introduce una barra de sodio (Na) en una disolución acuosa de ácido clorhídrico (HCl)?

b) ¿Se desprenderá hidrógeno cuando se introduce una barra de cobre (Cu) en una disolución acuosa de ácido clorhídrico (HCl)?

c) Podrá reducir el sodio metálico (Na) a los iones cobre (II) (Cu^{2+}).

Solución:

El poder oxidante o reductor de una especie química depende del potencial estándar de reducción del par al que pertenece. Es un hecho comprobado que la forma reducida del par con potencial estándar de reducción más negativo o menos positivo, reduce a la forma oxidada del par con potencial estándar de reducción más positivo o menos negativo. También ocurre al revés, es decir, la forma oxidada del par con potencial estándar de reducción más positivo o menos negativo, oxida a la forma reducida del par con potencial estándar de reducción más negativo o menos positivo.

El agente reductor actúa como electrodo negativo, ánodo, y el oxidante como electrodo positivo, cátodo, en una pila galvánica.

a) De lo expuesto anteriormente se deduce que se desprende hidrógeno al reducir el metal Na (especie reducida del par con potencial estándar de reducción más negativo), a los protones H^+ (especie

oxidada del par con menor potencial estándar de reducción). Las semirreacciones que tienen lugar son:
cátodo (reducción): $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$; ánodo (oxidación): $\text{Na} - 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Na}^+$.

Reacción global: $2 \text{Na} + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{H}_2$.

El potencial de la reacción responde a la expresión: $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,0 \text{ V} - (-2,71 \text{ V}) = 2,71 \text{ V}$, que por ser positivo pone de manifiesto que el proceso es espontáneo.

b) En este caso, al ser el potencial estándar de reducción del cobre el más positivo, es su especie oxidada, Cu^{2+} , la que oxidaría al hidrógeno molecular a protones, H^+ , es decir, los iones cobre se reduciría y los protones se oxidarían, lo cual es totalmente imposible por ser la barra de cobre la que se introduce en la disolución de protones. No se produciría semirreacciones de oxido-reducción y el potencial de la hipotética reacción sería negativo (reacción imposible).

La reacción global sería: $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + 2 \text{H}^+$.

c) En este caso se produce lo mismo que en el a), es decir, el metal Na (especie reducida del par con potencial estándar de reducción más negativo), reduce a los iones Cu^{2+} (especie oxidada del par con menor potencial estándar de reducción). Las semirreacciones que tienen lugar son:

cátodo (reducción): $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$; ánodo (oxidación): $\text{Na} - 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Na}^+$.

Reacción global: $2 \text{Na} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{Cu}$.

El potencial de la reacción responde es: $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,34 \text{ V} - (-2,71 \text{ V}) = 3,05 \text{ V}$, que por ser positivo pone de manifiesto que el proceso es espontáneo.