

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- En un matraz de 5 L se introducen 0,2 moles de PCl_5 (g), se calienta hasta 300 °C y se establece el equilibrio: PCl_5 (g) \rightleftharpoons PCl_3 (g) + Cl_2 (g). La presión en el interior del matraz cuando se alcanza el equilibrio es de 3,5 atm. Calcula:

- La concentración de cada sustancia en el equilibrio.
- El grado de disociación.

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

Solución:

a) Llamando "x" a los moles que se descomponen de PCl_5 , los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:



El número total de moles en el equilibrio es: $n_t = 0,2 - x + x + x = 0,2 + x$, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales permite calcular x:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \Rightarrow x = \frac{3,5 \text{ atm} \cdot 5 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 573 \text{ K}} - 0,2 = 0,17 \text{ moles.}$$

Luego, los moles de cada especie en el equilibrio son: $0,2 - 0,17 = 0,03$ moles PCl_5 ; $0,17$ moles PCl_3 y $0,17$ moles Cl_2 , a los que corresponden la concentración: $[\text{PCl}_5] = \frac{\text{moles}}{V} = \frac{0,03 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,006 \text{ M}$;

$$[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = \frac{\text{moles}}{V} = \frac{0,17 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,034 \text{ M.}$$

b) El grado de disociación α se obtiene dividiendo los moles de PCl_5 entre los iniciales y multiplicando por 100 para expresarlo en tanto por ciento: $\alpha = \frac{0,03 \text{ moles}}{0,2 \text{ moles}} \cdot 100 = 15 \%$.

Resultado: a) $[\text{PCl}_5] = 0,006 \text{ M}$; $[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,034 \text{ M}$; b) $\alpha = 15 \%$.

PROBLEMA 2.- Dada la siguiente reacción de formación de acetileno (C_2H_2) a partir del carburo de calcio (CaC_2): CaC_2 (s) + 2 H_2O (l) \rightarrow Ca(OH)_2 (s) + C_2H_2 (g).

- Calcula la variación de entalpía estándar de la reacción.
- La entalpía estándar de combustión del acetileno (C_2H_2).
- ¿Qué calor se desprende en la combustión de 100 litros de acetileno, medidos a 25 °C y 1 atm.?

DATOS: ΔH_f° (CaC_2) = - 59 kJ mol⁻¹; ΔH_f° (C_2H_2) = 227 kJ mol⁻¹; ΔH_f° (H_2O) = - 285,8 kJ mol⁻¹; ΔH_f° [Ca(OH)_2] = - 986 kJ mol⁻¹; ΔH_f° (CO_2) = - 393,5 kJ mol⁻¹; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) La variación de entalpía de la reacción se determina por la expresión:

$$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = \Delta H_f^\circ [\text{Ca(OH)}_2 \text{ (s)}] + \Delta H_f^\circ [\text{C}_2\text{H}_2 \text{ (g)}] - \Delta H_f^\circ [\text{CaC}_2 \text{ (s)}] - \Delta H_f^\circ [2 \text{ H}_2\text{O} \text{ (l)}] = [-986 + 227] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - [-59 + (-285,8)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -414,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

El signo menos que precede al valor indica que el calor es desprendido, y por ello, la reacción es exotérmica.

b) La reacción de combustión del acetileno es: C_2H_2 (g) + $\frac{5}{2}$ O_2 (g) \rightarrow 2 CO_2 (g) + H_2O (g)

La variación de entalpía de la reacción de combustión del acetileno se calcula, a partir de las entalpías de formación de las sustancias que en ella intervienen, según la expresión:

$$\Delta H_c^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = 2 \cdot \Delta H_f^\circ [\text{CO}_2 \text{ (g)}] + \Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O} \text{ (g)}] - \Delta H_f^\circ [\text{C}_2\text{H}_2 \text{ (g)}] = -2 \cdot 393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 227 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1.299,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

El signo menos del valor indica que el calor es desprendido.

c) Lo moles que corresponden a los 100 L de acetileno en condiciones normales son:
 $\frac{100 L}{22,4 L} = 4,46$ moles, que multiplicados por la relación calor desprendido-mol, proporciona el calor que se desprende en la combustión: $4,46 \text{ moles} \cdot \frac{-1.299,8 \text{ KJ}}{1 \text{ mol}} = -5.797,11 \text{ kJ}$.

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ = -414,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $\Delta H_c^\circ = -1.299,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; c) $-5.797,11 \text{ kJ}$.

CUESTIÓN 3.- Construimos una pila voltaica utilizando como electrodos el Zn y la Ag.

- Indica cuál será el ánodo y cuál será el cátodo.
- Escribe las reacciones que tienen lugar en cada semicelda y la reacción global.
- Calcula el potencial (f.e.m.) de la pila.
- Escribe la notación de la pila, indicando un compuesto para el puente salino.

DATOS: $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$.

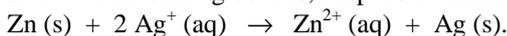
Solución:

a) El ánodo es una lámina de cinc metálico introducida en una disolución acuosa de una sal soluble de Zn^{2+} , mientras que el cátodo es una lámina metálica de plata introducida en una disolución de una sal soluble de Ag^+ .

b) En el ánodo se produce la semirreacción de oxidación: $\text{Zn} - 2 e^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$.

En el cátodo se produce la semirreacción de reducción: $\text{Ag}^+ + 1 e^- \rightarrow \text{Ag}$.

La reacción iónica global es, después de eliminar los electrones compartidos:



c) El potencial de la pila se determina de la expresión: $E_p^\circ = E_{\text{cát}}^\circ - E_{\text{án}}^\circ = 0,80 \text{ V} - (-0,76) \text{ V} = 1,56 \text{ V}$.

d) La notación de la pila es: $\text{Zn (s)} \mid \text{Zn}^{2+} (\text{aq}, 1 \text{ M}) \parallel \text{Ag}^+ (\text{aq}, 1 \text{ M}) \mid \text{Ag (s)}$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 2.- Responde justificando las respuestas a las siguientes cuestiones:

a) ¿Cuál de las siguientes especies: *ión hidrogeno sulfato, ión nitrito, hidróxido sódico, tendrá carácter anfótero?*

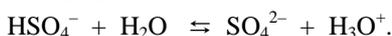
b) Escribe la expresión del producto de solubilidad para el carbonato de plata.

c) Se procede a montar una pila cuya notación es: $\text{Cd(s)}/\text{Cd}^{2+}(\text{ac}) \parallel \text{Ag}^+(\text{ac})/\text{Ag(s)}$, ¿funcionará como una pila galvánica?

DATOS: $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,401 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,800 \text{ V}$.

Solución:

a) El ión hidrógeno sulfato posee un protón capaz de cederlo a otra especie química, por lo que, en disolución proporciona un carácter ácido. Su equilibrio de ionización es:



El ión nitrito, base conjugada del ácido débil nítrico, sufre hidrólisis en disolución acuosa con formación de iones hidróxidos, por lo que proporciona un carácter básico. Su equilibrio de ionización es:



El hidróxido sódico se ioniza en disolución con formación de iones hidróxido, presentando carácter básico. Su equilibrio de ionización es: $\text{NaOH (aq)} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$.

b) El equilibrio de disociación de la sal Ag_2CO_3 es: $\text{Ag}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 2 \text{Ag}^+$.

De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la sal en disolución es S moles $\cdot \text{L}^{-1}$, la de los iones CO_3^{2-} es S , y la de los iones Ag^+ es $2 \cdot S$. Luego, el producto de solubilidad es: $K_{ps} = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{Ag}^+]^2 = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3$.

c) La pila funcionara por presentar como ánodo al par con potencial estándar de reducción más negativo o menos positivo, en el que se produce la oxidación, y como cátodo el par con potencial estándar de reducción más positivo o menos negativo, en el que se produce la reducción.

Las semirreacciones son: ánodo (oxidación): $\text{Cd} - 2 e^- \rightarrow \text{Cd}^{2+}$;

Cátodo (reducción): $\text{Ag}^+ + 1 e^- \rightarrow \text{Ag}$.

El potencial de la pila es: $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,80 \text{ V} - (-0,401) \text{ V} = 1,201 \text{ V}$, que por ser positivo indica que la reacción es espontánea. La pila funciona.

PROBLEMA 1.- El ácido fórmico (H-COOH) es un compuesto elaborado por las hormigas como sistema defensivo. También es el responsable del picor de las ortigas. Si sabemos que dicho ácido tiene una constante de disociación cuyo valor es: $K_a = 2,0 \cdot 10^{-4}$ y que se ha preparado una disolución 0,10 M de ácido fórmico, calcula: H-COOH (ac) + H₂O (l) \rightleftharpoons H-COO⁻ (ac) + H₃O⁺ (ac)

a) El grado de disociación del ácido fórmico.

b) El pH de la disolución resultante.

Solución:

a) Si el grado de disociación es α , tanto por uno de moles disociados, las concentraciones al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:

	$\text{H} - \text{COOH} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	\rightleftharpoons	$\text{H} - \text{COO}^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$
Concentraciones iniciales:	0,1		0 0
Concentraciones en el equilibrio:	$0,1 \cdot (1 - \alpha)$		$0,1 \cdot \alpha$ $0,1 \cdot \alpha$

Sustituyendo estas concentraciones en la constante de acidez del ácido:

$$K_a = \frac{[\text{H} - \text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H} - \text{COOH}]} \Rightarrow 2 \cdot 10^{-4} = \frac{0,1^2 \cdot \alpha^2}{0,1 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow 0,1 \cdot \alpha^2 + 2 \cdot 10^{-4} \cdot \alpha - 2 \cdot 10^{-5} = 0, \text{ que}$$

resuelta da para α dos soluciones, una negativo que carece de sentido, y otra de valor: $\alpha = 0,0132$, que expresado en tanto por ciento es $\alpha = 1,32 \%$.

b) El pH de la disolución se halla calculando el menos logaritmo de la concentración de H₃O⁺:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log [1,32 \cdot 10^{-3}] = 3 - 0,12 = 2,88.$$

Resultado: $\alpha = 1,32 \%$; b) pH = 2,88.

PROBLEMA 2.- El aluminio es un agente eficiente para la reducción de óxidos metálicos. Un ejemplo de ello es la reducción del óxido de hierro (III), Fe₂O₃, a hierro metálico según la reacción: Fe₂O₃ (s) + 2 Al (s) \rightarrow Al₂O₃ (s) + 2 Fe (s). Calcula:

a) La variación de entalpía estándar de esta reacción.

b) El calor desprendido en la reducción de 100 g de Fe₂O₃.

c) La variación de energía libre de Gibbs a 298 K. ¿Es espontánea la reacción a esa temperatura?

DATOS: $\Delta H_f^\circ [\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s})] = -821,37 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s})] = -1668,24 \text{ kJ mol}^{-1}$; $S^\circ [\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s})] = 90 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $S^\circ [\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s})] = 51 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $S^\circ [\text{Al} (\text{s})] = 28,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $S^\circ [\text{Fe} (\text{s})] = 27,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $A_r (\text{Fe}) = 55,85 \text{ u}$; $A_r (\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución

a) La variación de entalpía de la reacción se determina por la expresión:

$$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = \Delta H_f^\circ [\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s})] - \Delta H_f^\circ [\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s})] = -1668,24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 821,37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -846,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

El signo menos que precede al valor indica que el calor es desprendido, y por ello, la reacción es exotérmica.

b) La estequiometría de la reacción indica que por cada mol de Fe₂O₃ reducido se desprenden 846,87 kJ, luego, pasando los gramos a moles y multiplicando por la relación calor desprendido-mol, se

$$\text{obtiene el calor de la reducción de los 100 g: } 100 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{159,7 \text{ g Fe}_2\text{O}_3} \cdot \frac{-846,87 \text{ kJ}}{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3} = -530,29 \text{ kJ}.$$

c) Al pasarse en la reacción de 3 moles de sustancias sólidas a 3 moles de sustancias también sólidas, no se produce desorden molecular y, por consiguiente, la variación de entropía es cero. Luego, al ser la variación de energía libre de Gibbs $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, queda la variación de energía libre con el valor de la variación de entalpía, es decir, $\Delta G = \Delta H = - 846,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, que al ser negativa indica que la reacción es espontánea.

Resultado: a) $\Delta H_r^0 = - 846,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $- 530,29 \text{ kJ}$; c) Es espontánea.