

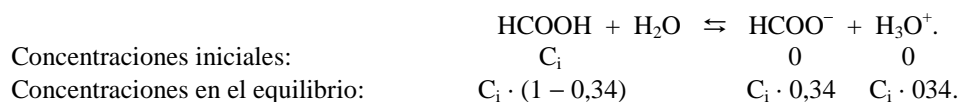
OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- El ácido fórmico, HCOOH , es un ácido débil cuya constante de acidez vale $1,84 \cdot 10^{-4}$. Se tienen 500 mL de una disolución acuosa de ácido fórmico en la cual éste se encuentra disociado en un 34 %. Calcula:

- La concentración inicial del ácido fórmico en la disolución.
- Los moles de las especies HCOOH , HCOO^- y H_3O^+ en el equilibrio.
- El pH de la disolución.

Solución:

a) Llamando C_i a la concentración inicial de la disolución, las concentraciones de todas las especies al inicio y en el equilibrio son:



Llevando estas concentraciones en el equilibrio a la constante ácida del fórmico y operando se halla el valor de C_i :

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} \Rightarrow 1,84 \cdot 10^{-4} = \frac{0,34^2 \cdot C_i^2}{C_i \cdot 0,66} \Rightarrow C_i = \frac{1,84 \cdot 10^{-4} \cdot 0,66}{0,34^2} = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

b) Conocida la concentración inicial del ácido, se conocen las concentraciones de todas las especies en el equilibrio de disolución, y de la definición de molaridad se determinan los moles de cada una en el equilibrio.

$$[\text{HCOOH}]_{\text{eq}} = 6,93 \cdot 10^{-4} \text{ M}; \quad [\text{HCOO}^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot 0,34 = 3,57 \cdot 10^{-4} \text{ M};$$

y los moles de cada una en el equilibrio son:

$$M = \frac{n \text{ moles}}{V \text{ Litros}} \Rightarrow n = M \cdot V = 6,93 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot 0,5 = 3,465 \cdot 10^{-4} \text{ moles de HCOOH};$$

$$\text{moles de HCOO}^- = \text{moles de H}_3\text{O}^+ = 3,57 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot 0,5 = 1,785 \cdot 10^{-4} \text{ moles.}$$

c) De la concentración de iones H_3O^+ se obtiene el pH de la disolución aplicando su definición:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (3,57 \cdot 10^{-4}) = 4 - \log 3,57 = 4 - 0,55 = 3,45.$$

Resultado: a) $C_i = 1,05 \cdot 10^{-3}$; b) 3,465 moles de HCOOH ; 1,785 moles de HCOO^- y H_3O^+ ; c) pH = 3,45.

CUESTIÓN 2.- En la reacción exotérmica $2 \text{ A (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ B (g)} + \text{ C (g)}$, indica tres formas de hacer aumentar la concentración de C en el equilibrio.

Solución:

El aumento de la concentración de C en el equilibrio se favorece con las siguientes condiciones:

1ª.- Disminuyendo la temperatura, pues al enfriar, el sistema evoluciona en el sentido en el que se desprende calor, es decir, en el sentido exotérmico, por lo que la bajada de temperatura favorece la descomposición de A y la formación de C.

2ª.- La disminución de la presión provoca un aumento del volumen, y esto hace que el sistema consuma más cantidad de A, para producir más cantidad de B y C hasta restablecer de nuevo el equilibrio, es decir, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que aparece un mayor número de moles, más cantidad de materia, hacia la derecha.

3ª.- Si se retira parte del producto B o C formado, su disminución de concentración hace que el sistema evolucione, para recuperar el equilibrio, descomponiendo más A (g) y favoreciendo la producción de C.

CUESTIÓN 3.- Indica los valores posibles de los números cuánticos n, l, m y s para un electrón situado en un orbital 4f.

Solución:

Existen 7 orbitales f a los que corresponden los números cuánticos:

$n = 4$; $l = 3$; $m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$; $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Tomando los valores de n y l y uno cualquiera de los valores de m_l junto con uno de los valores m_s , se obtienen los valores de los números cuánticos para un electrón 4f. Estos valores pueden ser por ejemplo: $(4, 3, 1, -\frac{1}{2})$.

OPCIÓN B

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), Fe_2O_3 , a hierro metálico según la reacción:



- a) El calor desprendido en la reducción de 100 g de Fe_2O_3 a 298 K.
b) La variación de energía libre de Gibbs a 298 K. ¿Es espontánea la reacción a esa temperatura?

DATOS: $\Delta H_f^\circ [Fe_2O_3 (s)] = -821,37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [Al_2O_3 (s)] = -1668,24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $S^\circ [Fe_2O_3 (s)] = 90 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $S^\circ [Al_2O_3 (s)] = 51 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $S^\circ [Al (s)] = 28,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
 $S^\circ [Fe (s)] = 27,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $A_r (Fe) = 55,85 \text{ u}$; $A_r (O) = 16 \text{ u}$.

Solución:

a) La entalpía de reacción se obtiene de la expresión: $\Delta H_r^\circ = \sum n \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}$.
 $\Delta H_r^\circ = -1668,24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-821,37) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -846,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b) La energía libre de Gibbs se halla de la expresión: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$, necesiéndose conocer la variación de entropía para su cálculo. La entropía se obtiene de la expresión:

$$\Delta S^\circ = \sum n \cdot \Delta S^\circ \text{ productos} - \sum m \cdot \Delta S^\circ \text{ reactivos} =$$
$$= 51 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + 2 \cdot 27,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 90 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 2 \cdot 28,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -41,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Luego: $\Delta G^\circ = -846,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot (-41,2 \cdot 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -834,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Por ser la variación de energía libre de Gibbs negativa la reacción es espontánea.

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ = -846,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $\Delta G^\circ = -834,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

CUESTIÓN 1.- a) Las siguientes configuraciones electrónicas de átomos en estado fundamentales son incorrectas. Indica por qué: (1) $1s^2 2s^2 2p^5 3s^1$; (2) $1s^2 2s^1 2p^6 3s^2$; (3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2$; (4) $1s^3 2s^2 2p^4$.

b) Ordena los siguientes cationes en orden creciente de radio atómico: Be^{2+} ; L^+ ; Na^+ y K^+ . Razona la respuesta.

Solución:

a) (1) No es correcta por incumplir el principio de mínima energía, es decir, el llenado de los orbitales se realiza situando los electrones, uno a uno, en los orbitales disponibles en orden creciente de energía. Luego, antes de comenzar a llenarse el orbital 3s ha de completarse el 2p.

(2) Es incorrecta por la misma razón expuesta en el apartado anterior. Ha de completarse el orbital 2s antes de comenzar a llenarse el 2p y 3s.

(3) La razón de la incorrección de esta configuración electrónica es la misma que la de los casos anteriores. Antes de comenzar el llenado de los orbitales 3d ha de completarse el 4s que posee menor energía.

(4) Es incorrecta por incumplir el principio de exclusión de Pauli, dos electrones de un átomo no pueden tener los cuatro números cuánticos iguales. En este caso, dos electrones del orbital 1s tienen los cuatro números cuánticos iguales.

Las configuraciones electrónicas (1) y (3) pueden considerarse correctas admitiéndolas en estado excitado.

b) El radio atómico o iónico es una propiedad periódica que, para los cationes, disminuye al avanzar en un período de izquierda a derecha y aumenta al bajar en un grupo. Por tanto, al encontrarse los

cationes propuestos Li^+ , Na^+ y K^+ en el grupo 1, y el Be^{2+} en el grupo 2 y mismo período, 2º, que el Li^+ , el orden creciente de sus radios es: radio (Be^{2+}) < radio (Li^+) < radio (Na^+) < radio (K^+).

Los iones Li^+ y Be^{2+} son isoelectrónicos, tienen el mismo número de electrones en su corteza, y por tener el núcleo del Be^{2+} más protones que el del Li^+ , la fuerza atractiva del núcleo sobre los electrones de la corteza es más intensa en el Be^{2+} que en el Li^+ , lo que provoca una mayor contracción en aquél que en éste y en consecuencia una mayor disminución de su radio iónico.

CUESTIÓN 2.- Dados los potenciales normales de los siguientes electrodos, escribe las ecuaciones ajustadas de las 3 pilas galvánicas que pueden montarse:

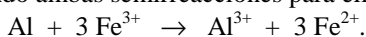
$E^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^0 (\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = - 1,67 \text{ V}$; $E^0 (\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = - 0,41 \text{ V}$.

Solución:

1ª.- Semirreacción de oxidación en el ánodo: $\text{Al} - 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}^{3+}$ ($E^0 = - 1,67 \text{ V}$)

Semirreacción de reducción en el cátodo: $\text{Fe}^{3+} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ($E^0 = - 0,77 \text{ V}$).

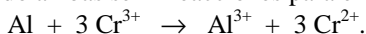
Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3 para igualar los electrones ganados y perdidos y sumando ambas semirreacciones para eliminarlos, se obtiene la reacción iónica de la pila ajustada:



2ª.- Semirreacción de oxidación en el ánodo: $\text{Al} - 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}^{3+}$ ($E^0 = - 1,67 \text{ V}$)

Semirreacción de reducción en el cátodo: $\text{Cr}^{3+} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ ($E^0 = - 0,41 \text{ V}$).

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3 para igualar los electrones ganados y perdidos y sumando ambas semirreacciones para eliminarlos, se obtiene la reacción iónica de la pila ajustada:



3ª.- Semirreacción de oxidación en el ánodo: $\text{Cr}^{2+} - 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ ($E^0 = - 0,41 \text{ V}$)

Semirreacción de reducción en el cátodo: $\text{Fe}^{3+} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ($E^0 = 0,77 \text{ V}$).

Sumando ambas semirreacciones para eliminar los electrones ganados y perdidos, se obtiene la reacción iónica de la pila ajustada:

