

OPCIÓN A

CUESTIÓN 2.- Indica, justificando la respuesta, si las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas:

a) Cuando se añade un catalizador a una reacción, ésta se hace más exotérmica y su velocidad aumenta.

b) En general, las reacciones químicas aumentan su velocidad cuanto más alta es su temperatura.

c) Las reacciones químicas entre compuestos iónicos en disolución suelen ser más rápidas que en fase sólida.

d) La velocidad de las reacciones químicas, en general, es mayor en las disoluciones concentradas que en las diluidas.

Solución:

a) Falsa. La entalpía es una función de estado cuyo valor sólo depende de los estados inicial y final del sistema, y no del camino seguido para conseguirlo. Por ello, la adición de un catalizador a una reacción, no modifica el valor de la entalpía, y por otra parte, su variación no influye en la velocidad de reacción.

b) Verdadera. Un análisis sobre la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, pone de manifiesto que la temperatura modifica el valor de k y, por consiguiente, también el de la velocidad de reacción. En efecto, si aumenta la temperatura, la potencia $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ incrementa su valor al hacerse menos negativo el exponente y, en consecuencia, aumenta el valor de la velocidad de reacción.

c) Verdadera. Los compuestos iónicos en disolución se encuentran totalmente ionizados, y este aumento de la superficie de contacto de los reactivos es lo que provoca un incremento de los choques efectivos entre las partículas reaccionantes, lo que se traduce en un aumento de la velocidad de reacción.

d) Verdadera. Mientras más concentrada es una disolución mayor cantidad de reactivo contiene, y como para reacciones homogéneas, la velocidad de una reacción es directamente proporcional a la concentración de los reactivos, es fácil comprender que un incremento de la concentración produce un aumento de la velocidad de reacción.

PROBLEMA 1.- Sabiendo que la K_{ps} del cromato de plata (Ag_2CrO_4) es $1,1 \cdot 10^{-12}$ a $25^\circ C$, calcula la cantidad máxima de dicha sal que se podría disolver en 250 mL de agua a dicha temperatura. Justifica cualquier suposición realizada.

DATOS: A_r (Cr) = 52 u; A_r (O) = 16 u; A_r (Ag) = 108 u.

Solución:

La ecuación química correspondiente a la disociación iónica del Ag_2CrO_4 es:



De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la sal en disolución es S, en moles $\cdot L^{-1}$, la solubilidad de los iones CrO_4^{2-} es S, y la de los iones Ag^+ es $2 \cdot S$.

Del producto de solubilidad: $K_{ps} = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = (2 \cdot S)^2 \cdot S$, se obtiene la solubilidad del compuesto, y de ella los gramos de la sustancia disueltos en 1.000 mL de disolución.

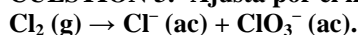
$$K_{ps} = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{4}} = 2,75 \cdot 10^{-7} \text{ moles} \cdot L^{-1}$$

Si en 1 L de disolución hay disueltos $2,75 \cdot 10^{-7}$ moles, en 0,250 L habrán disueltos la cuarta parte de moles, es decir, $\frac{2,75 \cdot 10^{-7}}{4} = 6,875 \cdot 10^{-8}$ moles, a los que corresponden la masa:

$$6,875 \cdot 10^{-8} \text{ moles } Ag_2CrO_4 \cdot \frac{224 \text{ g } Ag_2CrO_4}{1 \text{ mol } Ag_2CrO_4} = 1,540 \cdot 10^{-5} \text{ g de } Ag_2CrO_4$$

Resultado: $1,540 \cdot 10^{-5}$ g.

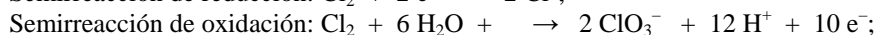
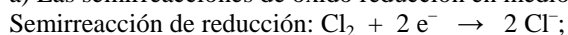
CUESTIÓN 3.- Ajusta por el método del ión-electrón la siguiente reacción:



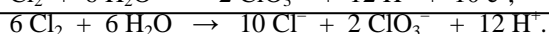
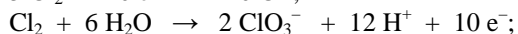
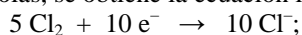
- En medio ácido.
- En medio básico.

Solución:

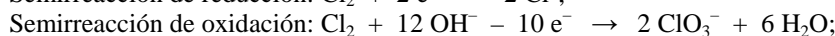
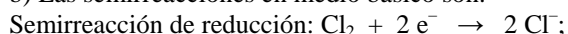
a) Las semirreacciones de oxidación-reducción en medio ácido son:



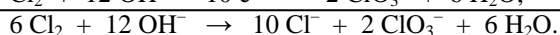
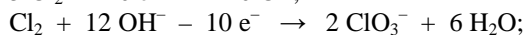
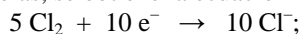
Multiplicando la primera ecuación por 5 para igualar los electrones intercambiados y sumándolas, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



b) Las semirreacciones en medio básico son:



Multiplicando la primera ecuación por 5 para igualar los electrones intercambiados y sumándolas, se obtiene la ecuación iónica ajustada:

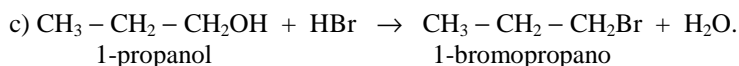
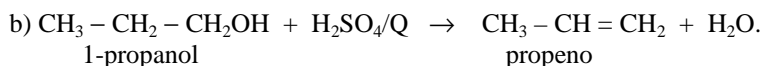
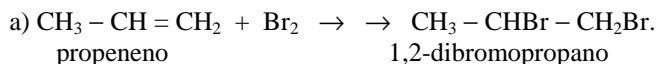


CUESTIÓN 4.- Utilizando compuestos orgánicos con tres átomos de carbono pon un ejemplo de cada uno de los tipos de reacciones orgánicas siguientes:

- Adición.
- Eliminación.
- Sustitución.

Formula y nombra los reactivos y los productos.

Solución:



OPCIÓN B

CUESTIÓN 2.- En un cilindro metálico cerrado, se tiene el siguiente proceso químico en equilibrio:
 $2 \text{A} (\text{g}) + \text{B} (\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{C} (\text{s}) + 2 \text{D} (\text{g}), \Delta \text{H}^\circ < 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Justifica de un modo razonado el sentido hacia donde se desplazará el equilibrio si:

- Se duplica la presión en el sistema.
- Se reduce a la mitad la cantidad de las especies B y C.
- Se incrementa la temperatura.

Solución:

a) Un aumento de la presión provoca una disminución del volumen del reactor, por lo que, debido a la disminución de capacidad producido, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se produce una disminución del número de moles gaseosos, es decir, en el sentido en el que aparece menor cantidad de materia, pero al haber en ambos miembros el mismo número de moles gaseosos, el equilibrio no sufre alteración.

b) Al no intervenir las sustancias sólidas en el equilibrio, la retirada de estas sustancias no afecta al equilibrio.

c) Al elevar la temperatura el equilibrio evoluciona en el sentido en el que se produce absorción de calor, es decir, hacia el sentido endotérmico de la reacción. Por tratarse de una reacción endotérmica, un aumento de la temperatura provoca un aumento de la concentración de la sustancia D, es decir, el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

PROBLEMA 1.- Se valoran 50 mL de HCl 0,1 M con NaOH 0,1 M. Calcula el valor del pH de la disolución resultante después de añadir los siguientes volúmenes de NaOH 0,1 M suponiendo que los volúmenes son aditivos:

a) 49,9 mL de NaOH.

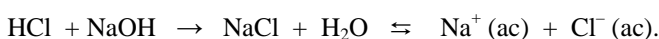
b) 50 mL de NaOH.

c) 50,1 mL de NaOH.

d) Explica cómo varía la valoración y describe el material que utilizaría.

Solución:

a) La reacción entre un ácido muy fuerte y una base también muy fuerte, produce una sal que en disolución se encuentra totalmente ionizada, no sufriendo hidrólisis ninguno de los iones debido a ser la base y ácido conjugados extremadamente débiles, lo que indica que la disolución, al ser el mismo número de moles de ácido y base los que reaccionan, es neutra, es decir, tiene un pH = 7. En efecto, la ecuación correspondiente a la reacción de neutralización es:



La estequiometría indica que 1 mol de ácido reacciona con un mol de base, por lo que:

Moles de ácido: $n(\text{HCl}) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,005 \text{ moles}$, que son también los moles de base que han de reaccionar con el ácido, y esos moles, al ser su disolución 0,1 M, también es de 50 mL, siendo el volumen total de la disolución formada $100 \text{ mL} = 1 \text{ L}$.

Al adicionar a la disolución un volumen de 49,9 mL de disolución 0,1 M, la nueva disolución formada contiene un volumen total de 0,1499 L.

Moles de base añadido: $n'(\text{NaOH}) = M \cdot V' = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,0499 \text{ L} = 0,00499 \text{ moles}$ que al encontrarse en el volumen anteriormente indicado, proporciona a la nueva disolución una concentración:

$$M = \frac{\text{moles NaOH}}{V} = \frac{0,00499 \text{ moles}}{0,1499 \text{ L}} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}, \text{ y por ser la base muy fuerte se encuentra totalmente}$$

ionizada y, por ello, esos son los moles de iones OH^- en la disolución, siendo el pOH de la misma: $\text{pOH} = -\log(\text{OH}^-) = -\log 3,33 \cdot 10^{-2} = 2 - 0,52 = 1,48$, y el pH es: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,48 = 12,52$.

b) Se procede igual que en el caso anterior.

Al adicionar a la disolución inicial un volumen de 50 mL de disolución 0,1 M, la nueva disolución formada contiene un volumen total de 0,150 L.

Moles de base añadidos: $n'(\text{NaOH}) = M \cdot V' = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,0050 \text{ moles}$, que proporciona la concentración: $M' = \frac{\text{moles NaOH}}{V} = \frac{0,0050 \text{ moles}}{0,150 \text{ L}} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, y el pOH de la nueva

disolución es: $\text{pOH} = -\log(\text{OH}^-) = -\log 3,33 \cdot 10^{-2} = 2 - 0,52 = 1,48$, y el pH es: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,48 = 12,52$.

c) Siguiendo con el mismo procedimiento, la adición de 50,1 mL de disolución NaOH produce una nueva disolución con $n'(\text{NaOH}) = M \cdot V' = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,0501 \text{ L} = 0,00501 \text{ moles}$, siendo su

concentración: $M'' = \frac{\text{moles NaOH}}{V} = \frac{0,00501 \text{ moles}}{0,1501 \text{ L}} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, y el pH de la disolución es: $\text{pH} =$

12,52.

d) La valoración, al ser tan pequeña la diferencia de volúmenes añadidos, no sufre modificación.

Resultado: a) = b) = c) = d): pH = 12,52.

PROBLEMA 2.- Se pretende depositar Cr metal, por electrolisis, de una disolución ácida que contiene óxido de cromo (VI) (CrO_3).

a) Escribe la semirreacción de reducción.

b) ¿Cuántos gramos de Cr se depositarán si se hace pasar una corriente de $1 \cdot 10^4$ C?
¿Cuánto tiempo tardará en depositarse un gramo de Cr si se emplea una corriente de 6 A?

DATO: $A_r(\text{Cr}) = 52$ u.

Solución:

a) La semirreacción de reducción es: $\text{CrO}_3 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr} + 3 \text{H}_2\text{O}$.

b) Aplicando las leyes de Faraday se obtiene la masa de cromo depositada:

$$m = \frac{M(\text{Cr}) \cdot Q}{z \cdot F} = \frac{52 \text{ g} \cdot 1 \cdot 10^4 \text{ C}}{6 \cdot 96.485 \text{ C}} = 0,898 \text{ g Cr.}$$

Aplicando la expresión deducida de las leyes de Faraday, despejando el tiempo, sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando, resultando el valor:

$$m_{\text{Cr}} = \frac{M(\text{Cr}) \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \Rightarrow t = \frac{m_{\text{Cr}} \cdot z \cdot F}{M(\text{Cr}) \cdot I} = \frac{1 \text{ g} \cdot 6 \cdot 96485 \text{ A} \cdot \text{s}}{52 \text{ g} \cdot 6 \text{ A}} = 1.797,79 \text{ s}$$

Resultado: b) 0,898 g Cr; 1.797,79 s.