

OPCIÓN A

CUESTIÓN 3.- El hidróxido de cadmio (II) es una sustancia cuyo producto de solubilidad es $7,2 \cdot 10^{-15}$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$, y aumenta al aumentar la temperatura. Justifica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- El proceso de solubilización de esta sustancia es exotérmico.
- La solubilidad a $25\text{ }^\circ\text{C}$ tiene un valor de $1,24 \cdot 10^{-5}\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Esta sustancia se disuelve más fácilmente si se reduce el pH del medio.

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1\text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16\text{ u}$; $A_r(\text{Cd}) = 112\text{ u}$.

Solución:

a) Verdadera. Si al suministrar calor, aumentar la temperatura, a una sustancia en disolución acuosa se produce un aumento de su solubilidad, ello pone de manifiesto que el proceso es endotérmico, pues el sistema absorbe el calor suministrado para restablecer el equilibrio, que se desplaza hacia la derecha. $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{OH}^{-}(\text{ac})$.

b) Falsa. Siendo S la solubilidad molar del compuesto poco soluble, su producto de solubilidad es: $K_{ps} = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{7,2 \cdot 10^{-15}}{4}} = 1,22 \cdot 10^{-5}\text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$, que expresada en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ equivale a: $1,22 \cdot 10^{-5} \frac{\text{moles}}{\text{L}^{-1}} \cdot \frac{146\text{ g}}{1\text{ mol}} = 1,8 \cdot 10^{-3}\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

c) Verdadera. Reducir el pH del medio es disminuirlo de valor, es decir, hacerlo menos básico o más ácido, y ello se consigue adicionando un ácido fuerte. El efecto que se consigue al añadir protones es que reaccionan con los iones hidróxidos para formar agua y, conseguir que disminuya la concentración de iones OH^{-} , por lo que, el equilibrio de solubilidad se desplaza hacia la formación de más iones OH^{-} , a la derecha, para restablecer el equilibrio, lo que implica un aumento de la solubilidad del compuesto.

PROBLEMA 1.- El denominado “gas de síntesis” se obtiene al calentar carbón a temperaturas elevadas en presencia de vapor de agua, obteniéndose hidrógeno molecular y monóxido de carbono.

- Formula la reacción de obtención del gas de síntesis.
- Calcula el calor intercambiado cuando reaccionan 150 g de carbón, suponiendo que su contenido en carbono es del 80 % en masa.
- Calcula el volumen de monóxido de carbono desprendido en la reacción del apartado anterior medido a 2.000 mm Hg y $300\text{ }^\circ\text{C}$.

DATOS: $\Delta H_f^\circ \text{CO}(\text{g}) = -110,5\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = -242,8\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $A_r(\text{C}) = 12\text{ u}$;
 $R = 0,082\text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) La ecuación correspondiente a la reacción es: $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$.

b) La entalpía de la reacción se determina de la expresión:

$$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{reactivos} = \Delta H_f^\circ [\text{CO}(\text{g})] - \Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = -110,5\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-242,8\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 132,3\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La reacción de un mol de absorbe 132,3 kJ, siendo el calor que absorbe los 150 g de carbón del 80 % de pureza:

$$150\text{ g} \cdot \frac{80}{100} \cdot \frac{1\text{ mol}}{12\text{ g}} \cdot \frac{132,3\text{ kJ}}{1\text{ mol}} = 1.323\text{ kJ}.$$

c) Los moles de carbono puro contenidos en el carbón utilizado en el apartado anterior es:

$$150\text{ g} \cdot \frac{80}{100} \cdot \frac{1\text{ mol}}{12\text{ g}} = 10\text{ moles}, \text{ y como la reacción transcurre mol a mol, se obtienen 10 moles de}$$

CO, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales una vez despejado el volumen, sustituyendo las demás variables por sus valores y operando, sale para el volumen ocupado por el CO:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{10 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 573 \text{ K}}{2000 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} = 178,55 \text{ L.}$$

Resultado: b) 1.323 kJ; c) 178,55 L.

PROBLEMA 2.- Se dispone de dos barras metálicas grandes, una de plata y otra de cadmio, y de 100 mL de sendas disoluciones de sus correspondientes nitratos, con concentración 0,1 M para cada una de ellas.

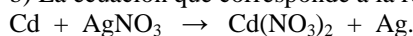
- Justifica qué barra metálica habría que introducir en qué disolución para que se produzca una reacción espontánea.
- Ajusta la reacción molecular global que tiene lugar de forma espontánea y calcula su potencial.
- Si esta reacción está totalmente desplazada hacia los productos, calcula la masa del metal depositado al terminar la reacción.

DATOS: $E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$; $A_r(\text{Ag}) = 108 \text{ u}$; $A_r(\text{Cd}) = 112 \text{ u}$.

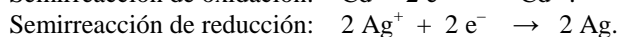
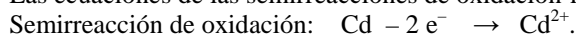
Solución:

a) Es sabido que cuanto más negativo, o menos positivo, es el potencial estándar de reducción de un par, mayor es la fuerza reductora de la especie reducida del par, por lo que, al ser el potencial estándar de reducción de del par (Cd^{2+}/Cd) más negativo que el del par (Ag^+/Ag), la barra de cadmio es la que hay que introducir en la disolución de nitrato de plata para que se produzca una reacción espontánea.

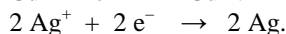
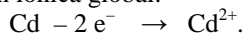
b) La ecuación que corresponde a la reacción que se produce es:



Las ecuaciones de las semirreacciones de oxidación-reducción son:



Sumando ambas semirreacciones para eliminar los electrones intercambiados, se obtiene la ecuación iónica global:



Sumando ambas semirreacciones para eliminar los electrones intercambiados, se obtiene la ecuación molecular, se obtiene esta ajustada: $\text{Cd} + 2 \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{Ag}$.

La semirreacción de oxidación se produce en el ánodo, el del par de E° más negativo, (Cd^{2+}/Cd), mientras que en el cátodo, el del par de E° más positivo, (Ag^+/Ag), se produce la semirreacción de reducción. Luego, cambiando el signo al potencial de reducción estándar del par (Cd^{2+}/Cd) por ser una oxidación, y sumándolo al del otro par, se obtiene el potencial que se produce en el proceso:

$$\text{Potencial} = 0,40 \text{ V} + 0,80 = 1,20 \text{ V}.$$

También se obtiene el potencial de la expresión: $E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}}$.

c) La masa de metal que se deposita es todo el contenido en los 100 mL de disolución de nitrato de plata, es decir, $m(\text{masa}) = M \cdot V \cdot \frac{\text{gramos}}{\text{mol}} = 0,1 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} \cdot \frac{108 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1,08 \text{ g de Ag}$.

Resultado: b) $E^{\circ}_{\text{pila}} = 1,20 \text{ V}$; c) 1,08 g Ag.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Considera un elemento X del grupo de los alcalinotérreos y un elemento Y del grupo de los halógenos. Contesta razonadamente a las siguientes preguntas:

- Si X e Y se encuentran en el mismo período, ¿cuál tiene mayor radio atómico?
- Si X e Y se encuentran en el mismo período, ¿cuál tiene mayor afinidad electrónica?
- Si X se encuentra en el siguiente período a Y, ¿qué iones de ambos elementos tienen la misma configuración electrónica?
- ¿Cuál de los dos iones del apartado c) tiene mayor radio atómico?

Solución:

a) Las propiedades periódicas de los elementos químicos son función de su ubicación en el sistema periódico. Si el elemento alcalinotérreo se encuentra en el mismo período que el halógeno, al estar más a la izquierda en el período (posee menor número atómico), su radio atómico es mayor que el del halógeno por ser menor la atracción de su carga nuclear sobre el electrón más externo. Es decir, el radio atómico aumenta al avanzar en un período desde la izquierda hacia la derecha, lo que indica que el alcalinotérreo tiene mayor radio atómico que el halógeno del mismo período.

b) En este caso, como la afinidad electrónica es la facilidad de los átomos para formar un ión mononegativo, al encontrarse el halógeno más a la derecha en el período, su configuración electrónica más externa es ns^2p^5 y le proporciona una gran facilidad para aceptar un electrón y adquirir configuración estable de gas noble, ns^2p^6 . Por el contrario, el alcalinotérreo con configuración electrónica estable ns^2 , tienen muy poca tendencia a aceptar un electrón. Luego, el halógeno posee una mayor afinidad electrónica que el alcalinotérreo.

c) Si el alcalinotérreo se encuentra en el siguiente período al del halógeno, puede perder los dos electrones de su capa de valencia $n + 1$, y formar el catión X^{2+} , con configuración electrónica estable de su último orbital ns^2p^6 , y el halógeno acepta un electrón para formar el anión Y^- , cuya configuración electrónica estable es ns^2p^6 . En ambos casos los iones X^{2+} e Y^- presentan la misma configuración electrónica.

d) Por haber perdido el elemento alcalinotérreo 2 electrones para formar el catión, y el halógeno haber ganado un electrón para formar su anión, se comprende que el radio del catión es menor que el del anión por estar sometido a una mayor atracción nuclear el electrón más externo, es decir, el radio del catión X^{2+} es menor que el del anión Y^- .

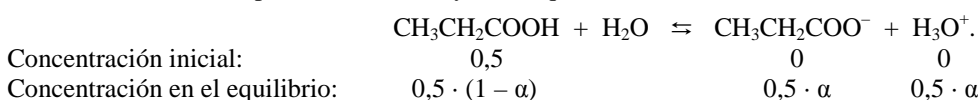
PROBLEMA 1.- Se hacen reaccionar 50 mL de ácido propanoico 0,5 M con 100 mL de una disolución de etanol 0,25 M. El disolvente es agua.

- Calcula el pH de la disolución inicial de ácido propanoico.
- Formula el equilibrio que se produce en la reacción del enunciado, indicando el nombre de los productos y el tipo de reacción.
- Si la constante de equilibrio del proceso del enunciado tiene un valor $K_c = 4,8$ a 20°C , calcula la masa presente en el equilibrio del producto orgánico de la reacción.

DATOS: pK_a (ác. propanoico) = 4,84; A_r (H) = 1 u; A_r (O) = 16 u; A_r (C) = 12 u.

Solución:

a) Al ser un ácido débil se encuentra parcialmente ionizado, y siendo α el grado de ionización, la concentración de las distintas especies en al inicio y en el equilibrio son:



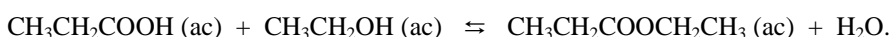
La constante de acidez del ácido vale: $K_a = 10^{-pK_a} = 10^{-4,84} = 10^{0,16} \cdot 10^{-5} = 1,45 \cdot 10^{-5}$, y llevando las concentraciones anteriores a la constante de acidez, despreciando α en el denominador y operando se obtiene para el coeficiente de ionización el valor:

$$K_a = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}]} \Rightarrow 1,45 \cdot 10^{-5} = \frac{0,5^2 \cdot \alpha^2}{0,5 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{1,45 \cdot 10^{-5}}{0,5}} = 5,38 \cdot 10^{-2}, \text{ siendo}$$

la concentración de protones: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,7 \cdot 10^{-3}$ M, y el pH de la disolución:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 2,7 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 2,7 = 3 - 0,43 = 2,57.$$

b) La ecuación que corresponde al equilibrio es:



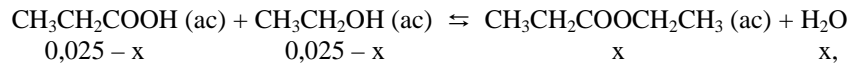
La reacción es de esterificación y el producto que se obtiene es el propanoato de etilo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$).

c) Los moles de cada reactivo al inicio de la reacción son:

$$n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}) = M \cdot V = 0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,025 \text{ moles};$$

$$n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = M' \cdot V' = 0,25 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,100 \text{ L} = 0,025 \text{ moles}.$$

Llamando x a los moles de cada reactivo que reaccionan para formar (la estequiometría de la reacción es 1 a 1) x moles de éster y de agua, los moles de cada especie que aparecen en el equilibrio son:



y siendo V el volumen en el que se encuentran, la concentración de cada especie en el equilibrio es:

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = \frac{0,025-x}{V} M; \quad [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3] = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{x}{V} M, \text{ y}$$

Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio y resolviendo la ecuación de segundo grado, sale para x los valores:

$$K_c = \frac{\left[\frac{\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2}{V}\right] \cdot \left[\frac{\text{H}_2\text{O}}{V}\right]}{\left[\frac{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2}{V}\right] \cdot \left[\frac{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}{V}\right]} \Rightarrow 4,8 = \frac{\left[\frac{x}{V}\right]^2}{\left[\frac{0,025-x}{V}\right]^2} \Rightarrow \frac{x^2}{(0,025-x)^2} \Rightarrow 3,8 \cdot x^2 - 0,24 \cdot x + 0,003 = 0,$$

$x_1 = 0,046$ moles, que no se tiene en cuenta por ser un valor superior a los introducidos de reactivos, y $x_2 = 0,017$ moles que es la solución correcta, y a estos moles de producto orgánico obtenido le corresponde

$$\text{la masa: } 0,017 \text{ moles} \cdot \frac{102 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1,734 \text{ g.}$$

Resultado: a) pH = 2,57; b) Esterificación; c) 1,734 g.

PROBLEMA 2.- Se lleva a cabo la valoración de 100 mL de una disolución de peróxido de hidrógeno con una disolución de permanganato de potasio 0,1 M, obteniéndose MnCl_2 , O_2 y KCl . La reacción se lleva a cabo en medio ácido clorhídrico y se consumen 23 mL de la disolución de permanganato de potasio.

- Indica el estado del manganeso en el ión permanganato y en el dicloruro de manganeso, y del oxígeno en el peróxido de hidrógeno y en el oxígeno molecular. Indica la especie que se oxida y la que se reduce. Indica la especie reductora y la especie oxidante.
- Formula y ajusta las semirreacciones de oxidación y de reducción, y la reacción molecular global.
- Calcula la concentración molar del peróxido de hidrógeno empleado.
- Calcula el volumen de oxígeno molecular desprendido, medido a 700 mm Hg y 30 °C.

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

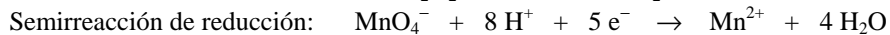
Solución:

a) El estado de oxidación del manganeso en el permanganato es + 7 y en el dicloruro es + 2; el del oxígeno en el peróxido es - 1 y en el molecular - 2.

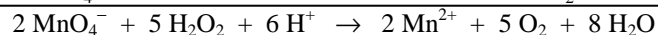
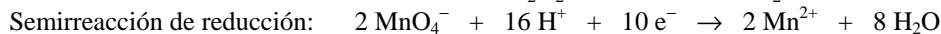
La especie que se oxida es el oxígeno y la que se reduce el permanganato.

El agente oxidante es el permanganato y el reductor el peróxido de hidrógeno.

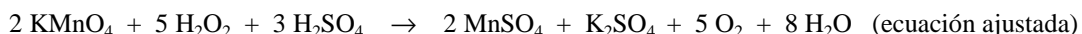
b) Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:



Sumando ambas semirreacciones, después de multiplicar la primera por 5 y la segunda por 2, se eliminan los electrones ganados y perdidos por el permanganato y el agua oxigenada, quedando la ecuación iónica ajustada:



y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular:



c) La estequiometría de la reacción indica que 2 moles de permanganato reaccionan con 5 moles de peróxido, luego, determinando los moles de permanganato que se consumen en la valoración puede obtenerse los moles de peróxido empleados, y de ellos su concentración.

$$\text{Moles de permanganato: } n(\text{KMnO}_4) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,023 \text{ L} = 0,0023 \text{ moles.}$$

Los moles de peróxido contenidos en los 100 mL de disolución son: $0,0023 \text{ moles} \cdot \frac{5}{2} = 0,00575$ moles, que proporcionan a la disolución la concentración: $[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{0,00575 \text{ moles}}{0,1 \text{ L}} = 0,0575 \text{ M}$.

d) La estequiometría de la reacción indica que se desprenden los mismos moles de oxígeno molecular que los empleados de peróxido, por lo que, despejando el volumen de la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo las variables por sus valores y operando, se obtiene el valor:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,00575 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 303 \text{ K}}{700 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} = 0,155 \text{ L}.$$

Resultado: c) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,0575 \text{ M}$; c) $V = 0,155 \text{ L}$.