

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Se dispone en el laboratorio de 250 mL de una disolución de Cd^{2+} de concentración 1 M y de dos barras metálicas, una de Ni y otra de Al.

a) Justifica cuál de las dos barras deberá introducirse en la disolución de Cd^{2+} para obtener Cd metálico y formula las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo. Ajusta la reacción redox global.

b) En la disolución del enunciado, ¿cuántos gramos del metal se consumirán en la reacción total del Cd^{2+} ?

DATOS: E° (V): $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd} = -0,40$; $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni} = -0,26$; $\text{Al}^{3+}/\text{Al} = -1,68$; $A_r(\text{Al}) = 27$ u; $A_r(\text{Ni}) = 59$ u.

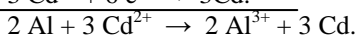
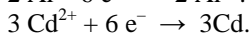
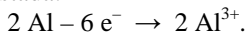
Solución:

a) Un estudio de los potenciales estándar de reducción pone de manifiesto que la forma reducida del par de potencial más negativo, Al^{3+}/Al , reduce a la forma oxidada del par de potencial más positivo o menos negativo, por lo que la barra de aluminio es la que debe introducirse en la disolución. En efecto, el potencial de la pila sería $E_p = E_{\text{cát}} - E_{\text{ánd}} = -0,40 \text{ V} - (-1,68) = 1,28 \text{ V}$, que por ser positivo indica que la reacción que se produce es espontánea.

En el cátodo se produce la oxidación, siendo la semirreacción: $\text{Al} - 3 e^- \rightarrow \text{Al}^{3+}$.

En el ánodo tiene lugar la reducción: $\text{Cd}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cd}$.

Multiplicando la primera por 2, la segunda por 3 y sumándolas, se obtiene la reacción iónica total ajustada:



b) Los moles de cadmio en disolución son: $n(\text{Cd}^{2+}) = M \cdot V = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,25 \text{ L} = 0,25$ moles, y los de aluminio que se consumen son $0,25$ moles de $\text{Cd}^{2+} \cdot \frac{2 \text{ moles Al}}{3 \text{ moles Cd}^{2+}} = 0,17$ moles, cuya masa es:

$$0,17 \text{ moles} \cdot \frac{27 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 4,5 \text{ g Al}$$

Resultado: b) 4,5 g Al.

PROBLEMA 2.- Para la descomposición térmica del carbonato de calcio, $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, calcula:

a) La variación de entalpía de la reacción.

b) La variación de entropía de la reacción.

c) La temperatura a partir de la cual el carbonato de calcio se descompone espontáneamente.

d) El calor intercambiado en la descomposición total de una muestra de CaCO_3 si se obtienen 10,1 g de CaO.

DATOS: ΔH_f° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$): $\text{CaCO}_3(\text{s}) = -1207$; $\text{CO}_2(\text{g}) = -394$; $\text{CaO}(\text{s}) = -633$.

S° ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$): $\text{CaCO}_3(\text{s}) = 93$; $\text{CO}_2(\text{g}) = 214$; $\text{CaO}(\text{s}) = 40$; $A_r(\text{C}) = 12$ u; $A_r(\text{O}) = 16$ u; $A_r(\text{Ca}) = 40$ u.

Solución:

a) El valor del incremento de entalpía de la reacción es:

$$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = -394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 633 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-1207) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b) Para el cálculo de la variación de entropía se emplea la expresión:

$$\Delta S_r^\circ = \sum a \cdot \Delta S^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta S^\circ \text{ reactivos} = 214 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 40 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} - 93 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 161 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

c) Para que la reacción sea espontánea ha de cumplirse que $\Delta G < 0$, y como $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, igualando la expresión a 0, despejando la temperatura, sustituyendo valores y operando se tiene el valor de la temperatura a partir de la que la reacción es espontánea:

$$T = \frac{\Delta H_r}{\Delta S} = \frac{180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{161 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.118 \text{ K}$$

d) Los moles que corresponden a la muestra de óxido de calcio es: $n = \frac{10,1 \text{ g}}{56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,18 \text{ moles}$.

Al ser la estequiometría de la reacción 1 a 1, de carbonato se descomponen 0,18 moles siendo el calor que se necesita aplicar a la reacción: $0,18 \text{ moles} \cdot \frac{180 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} = 32,46 \text{ kJ}$.

Resultado: a) $\Delta H_r = 180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $\Delta S_r = 161 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; c) $T > 1.118$; d) $Q = 32,46 \text{ kJ}$.

PROBLEMA 3.- Se tienen dos disoluciones acuosas (1) y (2) del mismo ácido monoprótico. La disolución (1) tiene un pH de 3,92 y un grado de disociación del 2%. La disolución (2) tiene una concentración 0,05 M. Calcula:

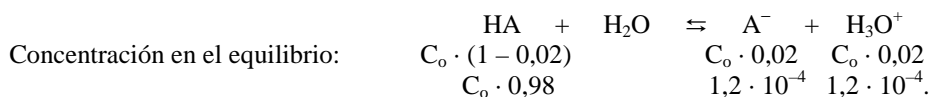
- La constante de disociación del ácido.
- El pH de la disolución (2).
- El pH de la disolución resultante de mezclar 10 mL de (1) y 10 mL de (2).

Solución:

a) La concentración de iones H_3O^+ y A^- en el equilibrio de disociación de la primera disolución son iguales y de valor: $[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,92} = 10^{0,08} \cdot 10^{-4} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

La ecuación de la ionización del ácido es: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.

Llamando C_0 a la concentración inicial de ácido que se disocian, la concentración en el equilibrio de cada especie es:

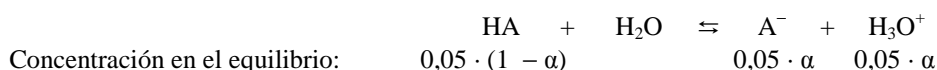


La concentración inicial del ácido es $C_0 = \frac{1,2 \cdot 10^{-4}}{0,02} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Sustituyendo el valor de las concentraciones en la constante de equilibrio y operando, sale para

$$K_a \text{ el valor: } K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{(1,2 \cdot 10^{-4})^2}{5,88 \cdot 10^{-3}} = 2,45 \cdot 10^{-6}$$

b) Llamando α al grado de ionización en la segunda disolución y planteando el mismo equilibrio que en el apartado a) se tiene:



Sustituyendo estas concentraciones en la constante de acidez del ácido, despreciando α frente a 1 en el denominador y operando sale para α el valor:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \Rightarrow 2,45 \cdot 10^{-6} = \frac{0,05^2 \cdot \alpha^2}{0,05 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{2,45 \cdot 10^{-6}}{0,05}} = 7 \cdot 10^{-3}, \text{ que expresado en}$$

tanto por ciento es $\alpha = 0,7 \%$.

La concentración de iones oxonios en la disolución es $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,05 \cdot 0,007 = 3,5 \cdot 10^{-4}$, siendo el pH de la disolución: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 3,5 \cdot 10^{-4} = 4 - \log 3,5 = 4 - 0,54 = 3,46$.

c) Los moles que hay en el volumen que se toma de las dos disoluciones para mezclar es:

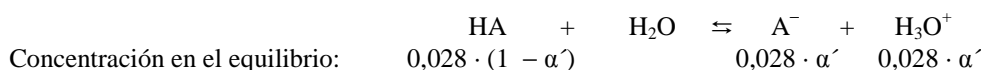
$n(1) = M \cdot V = 0,006 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,010 \text{ L} = 0,00006 \text{ moles}$;

$n(2) = M' \cdot V' = 0,05 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,010 \text{ L} = 0,0005 \text{ moles}$.

Los moles totales, 0,00056, de ácido se encuentran ahora en el volumen 0,020 L proporcionando

a la nueva disolución la concentración: $M = \frac{0,00056 \text{ moles}}{0,02 \text{ L}} = 0,028 \text{ M}$, y repitiendo el proceso anterior,

siendo α' el nuevo grado de ionización, se tiene:



Sustituyendo estas concentraciones en la constante de acidez del ácido, despreciando α' frente a 1 en el denominador y operando sale para α' el valor:

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \Rightarrow 2,45 \cdot 10^{-6} = \frac{0,028^2 \cdot \alpha'^2}{0,028 \cdot (1 - \alpha')} \Rightarrow \alpha' = \sqrt{\frac{2,45 \cdot 10^{-6}}{0,028}} = 9,35 \cdot 10^{-3}, \text{ que expresado}$$

en tanto por ciento es $\alpha = 0,935 \%$.

La concentración de iones oxonios en la disolución es $[H_3O^+] = 0,028 \cdot 0,00935 = 2,6 \cdot 10^{-4}$, siendo el pH de la disolución: $\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log 2,6 \cdot 10^{-4} = 4 - \log 2,6 = 4 - 0,41 = 3,59$.

Resultado: a) $K_a = 2,45 \cdot 10^{-6}$; b) pH (2) = 3,46; c) pH (1+2) = 3,59.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Considera la reacción $A + B \rightarrow C$ e indica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones, justificando la respuesta:

a) Un aumento de la temperatura siempre aumenta la velocidad de la reacción porque se reduce la energía de activación.

b) Un aumento de la concentración de A siempre aumenta la velocidad de la reacción.

c) Las unidades de la velocidad de la reacción dependen del orden total de la misma.

d) El orden total de reacción puede ser distinto de dos.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución:

a) Falsa. La ecuación de Arrhenius $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, indica que la constante de velocidad aumenta con la temperatura por incrementarse el valor de la potencia, $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, en la que se mantiene constante la energía de activación.

b) Verdadera. La velocidad de una reacción depende de la constante de velocidad k y de la concentración de las especies que intervienen en ella. Si en la velocidad no interviene la concentración de A (el orden respecto a este reactivo es cero), la afirmación es falsa, pero si sí interviene (el orden del reactivo A es distinto de cero), aumenta la velocidad de la reacción con el aumento de la concentración y la afirmación es verdad.

c) Falsa. Las unidades de velocidad son siempre molaridad por unidad de tiempo, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, no influyendo para nada en ellas el orden total o global de la reacción, que si afecta a las unidades de la constante de velocidad.

d) Verdadera. El orden global o total de una reacción es la suma de los exponentes de las concentraciones de los reactivos en la ecuación de velocidad, y puede ser igual o distinto de dos. Estos exponentes se determinan de forma experimental y no tienen por qué coincidir con los coeficientes de la ecuación química ajustada.

PROBLEMA 1.- Se hacen reaccionar KClO_3 , CrCl_3 y KOH , produciéndose K_2CrO_4 , KCl y H_2O .

a) Formula las semirreacciones que tienen lugar, especificando cuál es el agente oxidante y cuál el reductor y ajusta la reacción iónica.

b) Ajusta la reacción molecular.

c) Ajusta la semirreacción $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ en medio ácido y justifica si una disolución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en medio ácido es capaz de oxidar un anillo de oro.

DATOS: E° (V): $\text{Au}^{3+}/\text{Au} = 1,50$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} = 1,33$.

Solución:

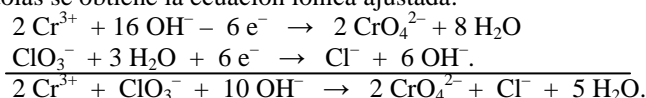
a) Las semirreacciones de oxidación-reducción son:

Semirreacción de oxidación: $\text{Cr}^{3+} + 8 \text{OH}^- - 3 \text{e}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}$

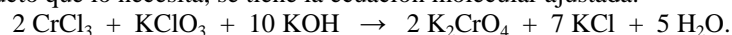
Semirreacción de reducción: $\text{ClO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 6 \text{OH}^-$.

El agente oxidante es el que provoca la oxidación de otra especie reduciéndose él, el KClO_3 , mientras que el agente reductor es el que provoca la reducción de otra especie oxidándose él, el CrCl_3 .

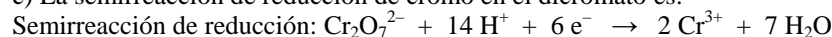
Multiplicando por 2 la semirreacción de oxidación para igualar los electrones intercambiados y sumándolas se obtiene la ecuación iónica ajustada:



b) Sustituyendo los iones por las moléculas, manteniendo los coeficientes y ajustando por tanteo el producto que lo necesita, se tiene la ecuación molecular ajustada:



c) La semirreacción de reducción de cromo en el dicromato es:



Del valor de los potenciales estándar de reducción se deduce que el anillo de oro sólo se reduce si el potencial de la reacción es positivo. En ella, la barra de oro sería el ánodo (se produce la reducción) y el dicromato el cátodo (se produce la oxidación). Llevando los valores de los potenciales estándar de los electrodos a la expresión y operando: $E_p = E_{\text{cát}} - E_{\text{ánd}} = 1,33 \text{ V} - 1,50 = -0,17 \text{ V} < 0$, luego, el anillo de oro no se reduce.

PROBLEMA 2.- En un reactor de 5 L de volumen se introduce 0,2 moles de HI y se calientan hasta 720 K, estableciéndose el equilibrio: $2 \text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$, con $K_c = 0,02$. La reacción directa es exotérmica.

a) Calcula las concentraciones de todos los gases en el equilibrio.

b) Calcula las presiones parciales de todos los gases en el equilibrio y el valor de K_p a 720 K.

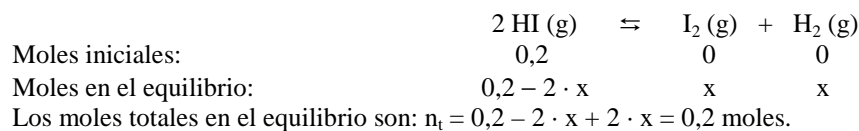
c) ¿Cómo se modificaría el equilibrio al disminuir la temperatura? ¿Y si se duplicara el volumen del reactor?

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

Puntuación máxima por apartado: 0,75 puntos apartados a) y b); 0,5 puntos apartado c).

Solución:

a) Las moles iniciales y en el equilibrio de disociación del HI, llamando "x" a los moles que se disocian son:



Los moles totales en el equilibrio son: $n_t = 0,2 - 2 \cdot x + 2 \cdot x = 0,2$ moles.

Las concentraciones de los gases en el equilibrio son: $[\text{HI}] = \frac{0,2 - 2 \cdot x}{5} \text{ M}$; $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = \frac{x}{5} \text{ M}$, y

llevando estos valores a la K_c :

$$K_c = \frac{[\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{HI}]^2} \Rightarrow 0,02 = \frac{\frac{x^2}{5^2}}{\frac{(0,2 - 2 \cdot x)^2}{5^2}} \Rightarrow \frac{x}{0,2 - 2 \cdot x} = \sqrt{0,02} \Rightarrow x = \frac{0,2 \cdot \sqrt{0,02}}{2 \cdot \sqrt{0,02} + 1} = 0,022 \text{ moles, siendo}$$

la concentración de cada gas: $[\text{HI}] = \frac{0,2 - 2 \cdot 0,022}{5} = 0,031 \text{ M}$; $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = \frac{0,022}{5} = 0,0044 \text{ M}$.

b) Las presiones parciales de cada gas en el equilibrio son:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{HI}} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,156 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 720 \text{ K}}{5 \text{ L}} = 1,84 \text{ atm};$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{I}_2} = P_{\text{H}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,022 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 720 \text{ K}}{5 \text{ L}} = 0,26 \text{ atm}.$$

Sustituyendo estas presiones parciales en la expresión de K_p : $K_p = \frac{P_{\text{I}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{HI}}^2} = \frac{0,26^2 \text{ atm}^2}{1,84^2 \text{ atm}^2} = 0,02$.

c) Al ser la reacción exotérmica, se desprende calor, un incremento de la temperatura suministra calor al sistema, respondiendo éste absorbiéndolo y desplazando el equilibrio, para ello, en el sentido endotérmico, hacia la izquierda.

d) Un aumento del volumen del recipiente disminuye la concentración molar de los gases y la presión. Esta perturbación hace que el sistema restablezca el equilibrio haciendo reaccionar moléculas de las especies en cuyo miembro haya un mayor número de moles, para así disminuir el número de moléculas por unidad de volumen (su concentración), pero como el número de moles en ambos miembros es el mismo, esta alteración no afecta al equilibrio químico.

Resultado: a) $[HI]=0,031\text{ M}$; $[H_2]=[I_2]=0,0044\text{ M}$; b) $P_p(HI) = 1,84\text{ atm}$; $P_p(I_2) = P_p(H_2) = 0,26\text{ atm}$; $K_p = 0,02$.