

**SI TODOS AYUDAMOS CONSEGUIREMOS UN MUNDO MEJOR.
COLABORA, COMO PUEDES, CON UNA ONG.**

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Sabiendo que el pH de una disolución acuosa de ácido acético ($\text{CH}_3 - \text{COOH}$) es igual a 2,87, calcula:

a) Grado de disociación del ácido en dicha disolución.

b) Concentración molar del ácido en dicha disolución.

DATO: $K_a(\text{CH}_3 - \text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Solución:

b) La concentración de iones oxonios es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,87} = 10^{0,13} \cdot 10^{-3} = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Llamando C_a a la concentración inicial de ácido acético, la concentración en el equilibrio de las distintas especies es:

$$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$$

Concentraciones en equilibrio: $C_a - 1,35 \cdot 10^{-3}$ $1,35 \cdot 10^{-3}$ $1,35 \cdot 10^{-3}$

que llevadas a la constante ácida, K_a , del ácido acético y operando, sale para C_a :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(1,35 \cdot 10^{-3})^2}{C_a - 1,35 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow C_a = \frac{1,35^2 \cdot 10^{-6} + 1,8 \cdot 1,35 \cdot 10^{-8}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,1 \text{ M}$$

a) El grado de disociación, α , expresado en tanto por ciento, se obtiene, multiplicando por 100 el cociente entre la concentración de ácido ionizada, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, y la inicial: $\alpha = \frac{1,35 \cdot 10^{-3}}{0,1} \cdot 100 = 1,35 \%$.

Resultado: b) $C_a = 0,1 \text{ M}$; a) $\alpha = 1,35 \%$.

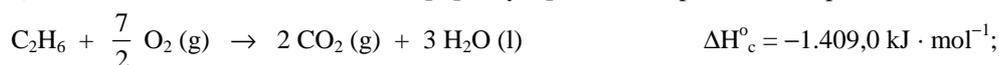
PROBLEMA 2.- Los calores de combustión bajo condiciones estándar de eteno (C_2H_4), carbono (para producir CO_2) e hidrógeno son -1.409 , $-393,6$ y $-286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. A partir de estos datos:

a) Calcula la entalpía de formación estándar del eteno.

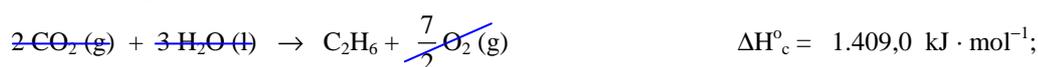
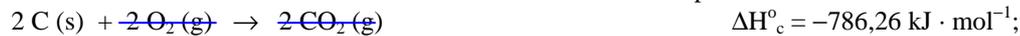
b) Justifica si la reacción de formación del eteno será espontánea bajo determinadas condiciones de temperatura.

Solución:

a) Las reacciones de combustión del C_2H_2 , C, y H_2 con sus respectivas entalpías son:



Multiplicando las ecuaciones de combustión del C por 2 y la del H_2 por 3, incluida sus entalpías, invirtiendo la ecuación de combustión del C_2H_2 , cambiando el signo a su entalpía, y sumándolas, ley de Hess, se obtiene la ecuación de síntesis del eteno con el valor de su entalpía:



b) La reacción produce un aumento de su orden molecular al pasar de 3 moles de gas a uno, por lo que disminuye su entropía, es decir, $\Delta S < 0$, y por ser la variación de entalpía negativa, $\Delta H < 0$, su espontaneidad se produce a bajas temperaturas, pues en estas condiciones se cumple, para que la energía libre de Gibbs sea negativa, $\Delta G < 0$, que $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$.

Resultado: a) $\Delta H_f^\circ = -234,66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

PROBLEMA 3.- Considera la siguiente reacción química: $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$.

a) Ajustala por el método del ión-electrón.

b) Calcula el volumen de H_2S , medido a 55°C y 780 mm Hg , necesario para que reaccione con 10 mL de una disolución de HNO_3 de concentración 3 M .

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

Solución:

a) La reacción molecular es: $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$.

De la reacción se desprende que el ácido nítrico, HNO_3 , se reduce a NO , mientras que el sulfuro de hidrógeno, H_2S , se oxida a azufre. Las semirreacciones de oxido-reducción son:

Semirreacción de oxidación: $\text{S}^{2-} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}$

Semirreacción de reducción: $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$

Multiplicando la primera semirreacción por 3, la segunda por 2 y sumándolas para que se eliminen los electrones intercambiados, se obtiene la reacción iónica ajustada:

$3\text{S}^{2-} - 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{S}$

$2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$

$2\text{NO}_3^- + 3\text{S}^{2-} + 8\text{H}^+ \rightarrow 2\text{NO} + 3\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$

Sustituyendo los coeficientes obtenidos en la ecuación molecular queda esta ajustada:

$2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{NO} + 3\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$.

b) La estequiometría de la reacción indica que 2 moles de HNO_3 reaccionan con 3 moles de H_2S , 2 a 3, por lo que, conociendo los moles de ácido que reaccionan pueden conocerse los de sulfuro, y de estos el volumen en las condiciones expuestas.

Moles de ácido: $n(\text{HNO}_3) = M \cdot V = 3\text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,010\text{ L} = 0,03\text{ moles}$.

Moles de sulfuro: $n(\text{H}_2\text{S}) = 0,03\text{ moles HNO}_3 \cdot \frac{3\text{ moles H}_2\text{S}}{2\text{ moles HNO}_3} = 0,045\text{ moles H}_2\text{S}$, a los que

corresponden el volumen:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,045\text{ moles} \cdot 0,082\text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 328\text{ K}}{780\text{ mm Hg} \cdot \frac{1\text{ atm}}{760\text{ mm Hg}}} = 1,18\text{ L}$$

Resultado: b) $V = 1,18\text{ L}$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 2. Justifica, sin realizar cálculos numéricos, si las siguientes disoluciones son ácidas, básicas o neutras; explicando los procesos que tienen lugar:

a) Disolución acuosa de cloruro de amonio. (NH_4Cl).

b) Disolución acuosa de acetato sódico (CH_3COONa).

DATOS: $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_b(\text{NH}_3) = 1,7 \cdot 10^{-5}$.

Solución:

a) El cloruro de amonio se encuentra totalmente ionizado en disolución acuosa, siendo sus iones Cl^- , base conjugada muy débil del ácido muy fuerte HCl , que no sufre hidrólisis, y en los iones NH_4^+ , ácido conjugado suficientemente fuerte de la base NH_3 , que sufre hidrólisis según la ecuación de ionización: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$, que por incrementar la concentración de iones oxonios, H_3O^+ proporciona a la disolución un carácter ácido.

b) El acetato sódico se encuentra totalmente ionizado en disolución acuosa, siendo sus iones CH_3COO^- , base conjugada relativamente fuerte del ácido débil CH_3COOH , que sufre hidrólisis, según la ecuación de ionización: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$, que por incrementar la concentración de iones hidróxidos, OH^- , proporciona a la disolución un carácter básico.

PROBLEMA 1.- En un recipiente de $1,0\text{ L}$ de capacidad se introducen $1,2\text{ g}$ de SO_3 y se calienta hasta 830°C , descomponiéndose el SO_3 de acuerdo con la siguiente reacción:



- a) Sabiendo que en el equilibrio la presión total del recipiente es de 2 atm, calcula K_c .
 b) Indica razonadamente cómo evolucionaría el equilibrio al aumentar la presión del sistema.

DATOS: $A_r (\text{S}) = 32 \text{ u}$; $A_r (\text{O}) = 16 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

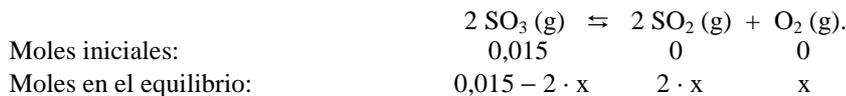
Solución:

$$M (\text{SO}_3) = 80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) Los moles de SO_3 que se introducen en el reactor son:

$$n = \frac{a (\text{gramos})}{M (\text{SO}_3)} = \frac{1,2 \text{ g}}{80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,015 \text{ moles}.$$

Llamando "x" a los moles que se descomponen de SO_3 , los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:



El número total de moles en el equilibrio es: $n_t = 0,015 - 2 \cdot x + 2 \cdot x + x = 0,015 + x$, que llevado a la ecuación de estado de los gases ideales permite calcular x:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \Rightarrow x = \frac{2 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1103 \text{ K}} - 0,015 = 0,0071 \text{ moles}.$$

Luego, los moles de cada especie en el equilibrio son:

$$0,015 - 2 \cdot 0,0071 = 0,0008 \text{ moles } \text{SO}_3; \quad 2 \cdot 0,0071 = 0,0142 \text{ moles } \text{SO}_2 \text{ y } 0,0071 \text{ moles } \text{O}_2.$$

Por ser el volumen del reactor 1 L, los moles en el equilibrio coinciden con sus concentraciones, por lo que llevándolas a la constante de equilibrio K_c , se obtiene su valor:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2} = \frac{0,0142^2 \cdot 0,0071}{0,0008} = 1,78 \cdot 10^{-3}.$$

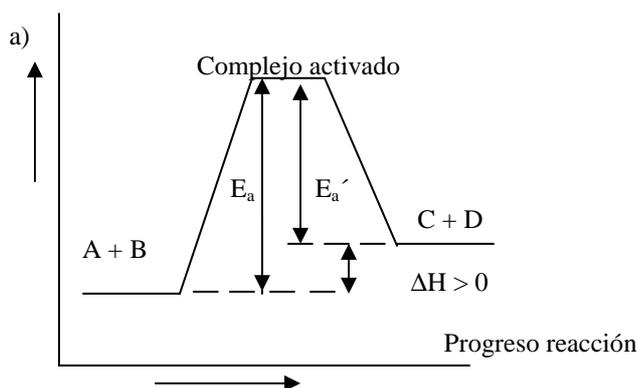
b) Si se aumenta la presión se reduce el volumen, por lo que aumenta la concentración molar de los gases, es decir, crece el número de moléculas por unidad de volumen, a lo que el equilibrio responde haciendo reaccionar moléculas de SO_2 y O_2 para producir moléculas de SO_3 y disminuir el número de moléculas por unidad de volumen. Luego, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que aparece un menor número de moles gaseosos, hacia la izquierda.

Resultado: a) $K_c = 1,78 \cdot 10^{-3}$.

PROBLEMA 2.- La energía de activación correspondiente a la reacción $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ es de $44,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, mientras que para la reacción inversa es igual a $30,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:

- a) Dibuja de forma detallada un diagrama entálpico que represente la reacción directa.
 b) Calcula la variación de entalpía de la reacción inversa, e indica razonadamente si es exotérmica o endotérmica.
 c) Dibuja un diagrama entálpico donde represente el efecto de un catalizador positivo.

Solución:



b) La variación de entalpía de la reacción inversa es $\Delta H = E_a - E_a' = (44,2 - 30,5) = 13,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Es una reacción endotérmica al desprender energía, es decir, ser $\Delta H > 0$.

