

OPCIÓN A

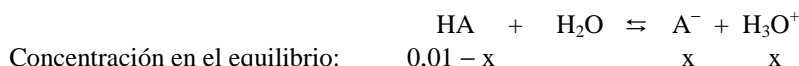
PROBLEMA 1.- Sabiendo que la constante de acidez del ácido cianhídrico es $K_a(\text{HCN}) = 6,2 \cdot 10^{-10}$, calcula para una disolución acuosa de NaCN 0,01 M:

- El pH.
- El grado de hidrólisis.

Solución:

a) La ecuación de la ionización del ácido es: $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.

Llamando x a la concentración de ácido que se disocian, la concentración en el equilibrio de las distintas especies es:



Sustituyendo estas concentraciones en la constante de acidez del ácido, despreciando x frente a 0,01 en el denominador y operando, se tiene para x el valor:

$$K_a = \frac{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]} \Rightarrow 6,2 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0,01 - x} \Rightarrow x = \sqrt{6,2 \cdot 10^{-10} \cdot 0,01} = 2,49 \cdot 10^{-6} \text{ M.}$$

El pH de la disolución es: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (2,49 \cdot 10^{-6}) = 6 - \log 2,49 = 6 - 0,4 = 5,6$.

b) La concentración de iones oxonios es igual a la concentración inicial del ácido por el grado de ionización, es decir, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,01 \text{ M} \cdot \alpha \Rightarrow \alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{0,01} = \frac{2,49 \cdot 10^{-6} \text{ M}}{0,01 \text{ M}} = 2,49 \cdot 10^{-4}$, que en tanto por ciento es: $\alpha = 2,49 \cdot 10^{-2}$.

Resultado: a) pH = 5,6; b) $\alpha = 2,49 \cdot 10^{-2}$ %.

CUESTIÓN 3.- Para la reacción química en fase gaseosa: $4 \text{HBr} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Br}_2$, se sabe que la velocidad de reacción viene dada por la expresión $v = k \cdot [\text{HBr}] \cdot [\text{O}_2]$.

a) Explica qué relación existe entre la velocidad de aparición de bromo y la de desaparición de bromuro de hidrógeno.

b) Para la constante de velocidad, indica su significado químico y sus unidades.

c) Justifica la veracidad o falsedad de la siguiente afirmación: Para esta reacción la constante de velocidad no depende de la temperatura ya que tiene lugar en fase gas.

Solución:

a) Teniendo presente los coeficientes estequiométricos, la velocidad de reacción de cada especie (negativa para los reactivos y positiva para los productos) es la misma, es decir, se cumple:

$$v = -\frac{d[\text{HBr}]}{4 \cdot dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{2 \cdot dt} = \frac{d[\text{Br}_2]}{2 \cdot dt}. \text{ Ahora bien, como por cada cuatro moles de HBr}$$

que se consumen se forman dos moles de Br_2 , la relación entre las velocidades de desaparición de HBr y de formación de Br_2 es: $-\frac{d[\text{HBr}]}{4 \cdot dt} = \frac{d[\text{Br}_2]}{2 \cdot dt} \Rightarrow 2 \cdot \left(-\frac{d[\text{HBr}]}{dt}\right) = 4 \cdot \frac{d[\text{Br}_2]}{dt}$ que al simplificarla pone de

manifiesto que la velocidad de formación del Br_2 es doble que la velocidad de desaparición del HBr: $-\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = 2 \cdot \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} \Rightarrow v(\text{formación } \text{Br}_2) = 2 \cdot v(\text{desaparición HBr})$.

b) La representación gráfica de la velocidad de reacción - concentración, proporciona una línea recta que pasa por el origen de coordenadas que permite escribir la velocidad inicial: $v_0 = k [\]_0$, en la que la constante k es la pendiente de la recta de la grafica, y de la expresión anterior se obtiene sus unidades.

La ecuación de velocidad que se propone es: $v = k \cdot [\text{HBr}] \cdot [\text{O}_2]^2$ por ser de orden 1 respecto del reactivo HBr y de orden 2 respecto al O_2 . Puesto que la velocidad tiene de unidades $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y la concentración la de moles $\cdot \text{L}^{-1}$, despejando k, sustituyendo valores y operando se tiene para las unidades

$$\text{de la constante de velocidad: } k = \frac{v}{[\text{HBr}] \cdot [\text{O}_2]^2} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{moles}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}.$$

c) Al ser la velocidad de reacción directamente proporcional a la constante de velocidad k, todo factor que influya sobre la constante de velocidad influirá también sobre la velocidad de reacción.

Un análisis de la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, pone de manifiesto que la temperatura modifican el valor de k y, por tanto, 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, el de la constante k y, en consecuencia, aumenta el valor de la velocidad de reacción. Si por el contrario disminuye la temperatura, disminuye el valor de la potencia, el de k y, por tanto, el de la velocidad de reacción.

CUESTIÓN 4.- Considera la siguiente reacción química:

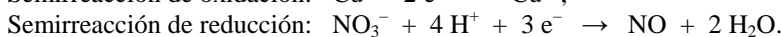
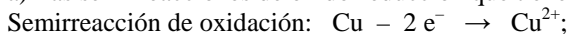


a) **Ajústala usando el método del ión-electrón.**

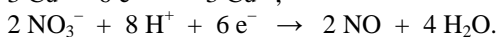
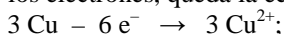
b) **Identifica justificadamente la especie oxidante y la especie reductora.**

Solución:

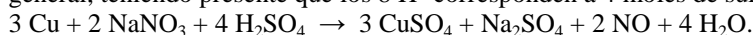
a) Las semirreacciones de oxido-reducción que tiene lugar son:



Multiplicando por 3 y por 2 las semirreacciones de oxidación y reducción y sumándolas para eliminar los electrones, queda la ecuación iónica ajustada:



$3 \text{Cu} + 2 \text{NO}_3^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$, y llevando estos coeficientes a la ecuación general, teniendo presente que los 8 H^+ corresponden a 4 moles de sulfúrico, queda esta ajustada:



b) Especie oxidante es la que provoca la oxidación de otra reduciéndose ella, mientras que especie reductora es la que provoca la reducción de otra oxidándose ella.

En esta reacción la especie oxidante es el NaNO_3 que oxida al cobre a Cu^{2+} , y la especie reductora es el Cu que reduce al nitrato de sodio a NO.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- En un recipiente de volumen 3 L, se introducen 29,9 g de SbCl_5 y se calienta hasta los 182 °C, alcanzándose el equilibrio: $\text{SbCl}_5 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{SbCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$. Sabiendo que la presión total fue de 1,54 atm, calcula:

a) **La constante K_c .**

b) **La constante K_p .**

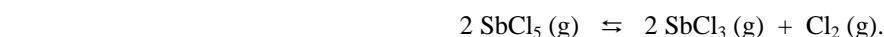
DATOS: Sb = 121,7 u; Cl = 35,5 g mol⁻¹. R = 0,082 atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹.

Solución:

a) Los moles de SbCl_5 que se introducen en el reactor son:

$$n = \frac{a (\text{gramos})}{M (\text{SbCl}_5)} = \frac{29,9 \text{ g}}{299,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,1 \text{ moles}$$

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



Moles iniciales: 0,1 0 0

Moles en el equilibrio: 0,1 - 2 · x 2 · x x

El número total de moles en el equilibrio es: $n_t = 0,1 - 2 \cdot x + 3 \cdot x = 0,1 + x$, que llevado a la ecuación de estado de los gases ideales permite calcular x:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \Rightarrow x = \frac{1,54 \text{ atm} \cdot 3 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 455 \text{ K}} - 0,1 = 0,024 \text{ moles}.$$

Los moles de cada especie en el equilibrio son: $\text{SbCl}_5 = 0,052$ moles; $\text{SbCl}_3 = 0,048$ moles;

$\text{Cl}_2 = 0,024$ moles.

Sus concentraciones son: $[\text{SbCl}_5] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,052 \text{ moles}}{3 \text{ L}} = 0,017 \text{ M}$;

$[\text{SbCl}_3] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,048 \text{ moles}}{3 \text{ L}} = 0,016 \text{ M}$; $[\text{Cl}_2] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,024 \text{ moles}}{3 \text{ L}} = 0,008 \text{ M}$.

Llevadas estas concentraciones a la constante de equilibrio K_c , se obtiene su valor:

$$K_c = \frac{[\text{SbCl}_3]^2 \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{SbCl}_5]^2} = \frac{0,016^2 \text{ M}^2 \cdot 0,008 \text{ M}}{0,017^2 \text{ M}^2} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

b) De la relación entre K_p y K_c , siendo $\Delta n = 3 - 2 = 1$, se determina el valor de K_p :
 $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 455 \text{ K})^1 = 0,261 \text{ atm}$.

Resultado: a) $K_c = 7 \cdot 10^{-3}$; b) $K_p = 0,261$.

PROBLEMA 2.- Se preparan 100 mL de una disolución acuosa conteniendo 0,5 g de un ácido monoprótico (AH). Calcula:

a) El pH de la disolución.

b) La concentración molar de ácido sin disociar (AH) en el equilibrio.

c) El grado de ionización de dicho ácido.

DATOS: $K_a(\text{AH}) = 2,6 \cdot 10^{-5}$. Masa molecular de AH = $180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

a) La concentración de la disolución es: $M = \frac{\text{moles}}{\text{Litros}} = \frac{\frac{\text{gramos}}{M(\text{AH})}}{V} = \frac{0,5 \text{ g}}{180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L}} = 0,028 \text{ M}$.

Las concentraciones iniciales y en el equilibrio de disociación de las distintas especies, siendo α el grado de disociación (tanto por 1), son:

	$\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
Concentraciones iniciales:	0,028 0 0
Concentraciones en el equilibrio:	$0,028 \cdot (1 - \alpha)$ $0,028 \cdot \alpha$ $0,028 \cdot \alpha$

y llevando estos valores a la constante ácida, K_a , despreciando α frente a 1 en el denominador y operando, se tiene para α el valor:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \Rightarrow 2,6 \cdot 10^{-5} = \frac{0,028^2 \cdot \alpha^2}{0,028 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{2,6 \cdot 10^{-5}}{0,028}} = 9,6 \cdot 10^{-2}, \text{ por lo}$$

que la concentración de H_3O^+ es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,028 \cdot 9,6 \cdot 10^{-2} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, correspondiendo un pH a 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 concentración de ácido sin disociar es: $[\text{AH}] = 0,028 \cdot (1 - 0,096) = 0,025 \text{ M}$.

c) El obtenido en el apartado a), que expresado en tanto por ciento es: $\alpha = 9,6 \%$.

Resultado: a) $\text{pH} = 2,57$; b) $[\text{AH}] = 0,025 \text{ M}$; c) $\alpha = 9,6 \cdot 10^{-2} \%$.

CUESTIÓN 3.- Considera los siguientes sistemas para los que se proporcionan sus potenciales normales: $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,67 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,41 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$.

Para cada una de las tres pilas galvánicas que pueden construirse a partir de los mismos:

a) Escribe las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo.

b) Indica la reacción global ajustada.

c) Calcula el potencial de la pila.

Solución:

a) En las pilas que pueden formarse, en el ánodo aparece siempre el electrodo con potencial estándar de reducción más negativo o menos positivo, y constituye el ánodo en el que se produce la

semirreacción de oxidación. El otro electrodo que completa la pila es el formado por el par con potencial estándar de reducción menos negativo o más positivo.

Un análisis de los potenciales de reducción propuestos indica que las pilas que se pueden formar son las que utilizan los pares:

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

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

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

Pila (1): Ánodo: semirreacción de oxidación: $\text{Al} - 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}^{3+}$ $E^\circ = 1,67 \text{ V}$ (oxidación)

Cátodo: semirreacción de reducción: $\text{Cr}^{3+} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ $E^\circ = -0,41 \text{ V}$.

Pila (2): Ánodo: semirreacción de oxidación: $\text{Al} - 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}^{3+}$ $E^\circ = 1,67 \text{ V}$ (oxidación)

Cátodo: semirreacción de reducción: $\text{Fe}^{3+} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ $E^\circ = 0,77 \text{ V}$.

Pila (3): Ánodo: semirreacción de oxidación: $\text{Cr}^{2+} - 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ $E^\circ = 0,41 \text{ V}$ (oxidación)

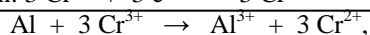
Cátodo: semirreacción de reducción: $\text{Fe}^{3+} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ $E^\circ = 0,77 \text{ V}$.

b) La reacción global ajustada para cada una de las pilas es:

Pila (1): Multiplicando la semirreacción de reducción por 3 para igualar los electrones, y sumándolas para eliminarlos, se tiene la ecuación iónica ajustada:

Semirreacción de oxidación: $\text{Al} - 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}^{3+}$ $E^\circ = 1,67 \text{ V}$ (oxidación)

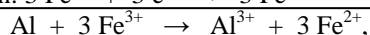
Semirreacción de reducción: $3 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{Cr}^{2+}$ $E^\circ = -0,41 \text{ V}$.



Pila (2): Multiplicando la semirreacción de reducción por 3 para igualar los electrones, y sumándolas para eliminarlos, se tiene la ecuación iónica ajustada:

Semirreacción de oxidación: $\text{Al} - 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}^{3+}$ $E^\circ = 1,67 \text{ V}$ (oxidación)

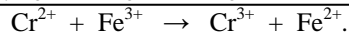
Semirreacción de reducción: $3 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{Fe}^{2+}$ $E^\circ = 0,77 \text{ V}$.



Pila (3): Sumando las semirreacciones para eliminar los electrones, aparece la ecuación iónica ajustada:

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

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



c) El potencial de cada pila se obtiene sumando los potenciales que aparecen en cada una de las semirreacciones de oxidación y reducción de cada pila, o aplicando la expresión: $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$.

De un modo u otro, el potencial de cada una de las pilas es:

pila (j): $E^\circ_{\text{pila}} = -0,41 + 1,67 = 1,26 \text{ V}$; pila ("): $E^\circ_{\text{pila}} = 0,77 + 1,67 = 2,44 \text{ V}$;

pila (3): $E^\circ_{\text{pila}} = 0,77 + 0,41 = 1,18 \text{ V}$.