

OPCIÓN A

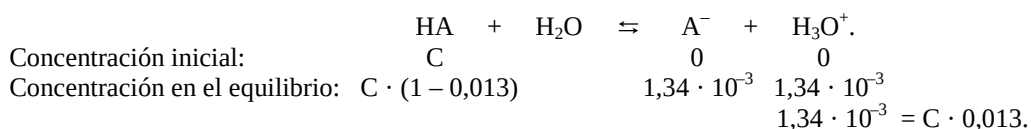
PROBLEMA 1.- Para una disolución acuosa de un ácido monoprótico (AH), en la que la concentración de H_3O^+ es igual a $1,34 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$ y el porcentaje de disociación del ácido 1,3 %, calcula:

- La concentración molar de la especie AH en equilibrio.
- La constante de acidez de dicho ácido.

Solución:

a) 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 a la concentración inicial del ácido, la concentración de cada una de las especies al inicio y en el equilibrio, teniendo presente que el coeficiente de ionización del ácido es 1,3 % y que la concentración de protones en el equilibrio es $1,34 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$, es:



Luego, la concentración del ácido es: $C = \frac{1,34 \cdot 10^{-3}}{0,013} = 0,1 \text{ M}$, y la correspondiente al equilibrio

es: $0,1 \cdot (1 - 0,013) = 0,0987 \text{ M}$.

b) Sustituyendo las concentraciones de cada especie en la constante ácida y operando se tiene su valor: $K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{1,34^2 \cdot (10^{-3})^2}{0,0987} = 1,82 \cdot 10^{-5}$.

Resultado: a) $[\text{HA}] = 0,0987 \text{ M}$; b) $K_a = 1,82 \cdot 10^{-5}$.

CUESTIÓN 3.- Para la reacción química en fase gaseosa: $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$ se sabe que es de segundo orden respecto de NO_2 y de orden cero respecto de CO.

- Escribe su ecuación de velocidad e indica el orden global de la reacción.
- Justifica qué sería más efectivo para aumentar la velocidad de la reacción: duplicar la concentración de NO_2 o la de CO.
- Indica justificadamente las unidades en que puede expresarse la velocidad y la constante de velocidad.

Solución:

a) Si la reacción es de segundo orden respecto al reactivo NO_2 y de orden cero respecto al reactivo CO, la ecuación de la velocidad de reacción es: $v = k \cdot [\text{NO}_2]^2 \cdot [\text{CO}]^0$. El orden global de una reacción es la suma de los exponentes al que se encuentran elevados los reactivos que en ella intervienen; luego, como en este caso $2 + 0 = 2$, la reacción es orden 2.

b) De la expresión de velocidad se deduce que para incrementar la velocidad de reacción es más efectivo aumentar la concentración del reactivo NO_2 , pues la velocidad de reacción es independiente de la concentración del reactivo CO cuyo orden es 0. Luego, sólo el duplicar la concentración del reactivo NO_2 es lo más efectivo para incrementar la velocidad de reacción.

c) Las unidades de la velocidad son siempre las mismas, es decir, $v = \text{moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, por lo que sustituyendo en la expresión de la velocidad las unidades de las variables por sus valores, excepto las de la constante de velocidad k, que son las que se van a determinar, se tiene:

$$k = \frac{v}{[\text{NO}_2]^2 \cdot [\text{CO}]^0} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}.$$

PROBLEMA 2.- Se construye una pila con un electrodo de cinc y otro de plata, trabajando con disoluciones de concentración 1 M de los correspondientes iones metálicos. Sabiendo que $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = + 0,80 \text{ V}$ y $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0,76 \text{ V}$:

a) Escribe las reacciones que tienen lugar en cada uno de los electrodos, así como la reacción global de la pila.

b) Calcula la fuerza electromotriz de la pila.

c) Calcula la variación de energía libre de la reacción global.

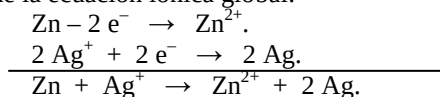
DATO: $F = 96500 \text{ C}$.

Solución:

a) El electrodo negativo de la pila, ánodo, es el cinc y en él se produce la oxidación; la semirreacción redox que se produce es: $\text{Zn} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$.

El electrodo de plata es el positivo, cátodo, y en él se origina la reducción; la semirreacción redox que tiene lugar es: $\text{Ag}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$.

Multiplicando la semirreacción de reducción por 2 para igualar los electrones y sumándolas se obtiene la ecuación iónica global:



b) De la expresión $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,80 \text{ V} - (-0,76) \text{ V} = 1,56 \text{ V}$.

c) $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ_{\text{pila}} = -2 \cdot 96.500 \text{ C} \cdot 1,56 \text{ V} = -301080 \text{ J} = -301,1 \text{ KJ}$.

Resultado: b) $E^\circ_{\text{pila}} = 1,56 \text{ V}$; c) $\Delta G^\circ = -301,1 \text{ KJ}$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- a) Compara razonadamente las afinidades electrónicas de sodio y cloro.

b) Compara razonadamente el radio del átomo de magnesio y el del ión Mg^{2+} .

c) Para el átomo de número atómico 16 en su estado fundamental de energía, justifica:

i.- ¿Cuántos electrones desapareados presenta?

ii.- ¿Cuál es su estado de oxidación más probable?

Solución:

a) Afinidad electrónica es la energía que se desprende cuando un átomo neutro, gaseoso y en su estado electrónico fundamental, acepta un electrón en su nivel más externo, para convertirse en un anión gaseoso en su estado electrónico fundamental.

Esta propiedad la presentan los elementos no metálicos, que son los que tienden a formar aniones, mientras que los metales, como el sodio, en vez de aceptar electrones para formar aniones, tienden a perderlos (energía de ionización), para formar cationes. Luego, es evidente que el átomo de sodio es el que posee una mayor afinidad electrónica.

b) En las especies Mg y Mg^{2+} , al perder el átomo de magnesio 2 electrones, la fuerza atractiva sobre los restantes es mayor, provocando una contracción del volumen y, por ello, una disminución del radio del ión.

c) La configuración electrónica, en su estado fundamental, para el átomo de número atómico 16 es: $\text{A} (\text{Z} = 16): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

i) Todos los orbitales atómicos del átomo, excepto el $3p^4$, se encuentran ocupados por pares de electrones, y en el $3p^4$ hay uno de los 3 orbitales p con un par de electrones apareados, y los otros dos orbitales p con un electrón desapareado cada uno de ellos.

ii) Al tener incompleto los orbitales atómicos 3p, se trata de un elemento no metálico, lo que pone de manifiesto que su número de oxidación más probable es el que adquiere cuando gana un par de electrones, convirtiéndose en un anión divalente, es decir, se transforma en A^{2-} . El elemento es el azufre, S.

PROBLEMA 1.- Sabiendo que la constante de basicidad del amoníaco es $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$, para una disolución acuosa de NH_4Cl 0,01 M, calcula:

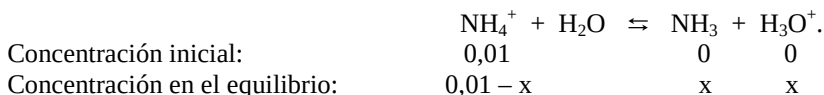
a) El pH.

b) El grado de hidrólisis.

Solución:

a) En la disolución de cloruro de amonio, sal completamente ionizada, el anión cloruro, Cl^- es la base conjugada extremadamente débil del ácido HCl, mientras que el ión amonio, NH_4^+ es el ácido conjugado de fuerza media de la base débil NH_3 . De la fortaleza de ambas especies se deduce que el Cl^- no sufre hidrólisis mientras que el NH_4^+ la sufre según el equilibrio: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$.

Sabiendo que la concentración inicial del catión amonio es 0,01 M, y siendo x la concentración de catión que reacciona, la concentración de cada una de las especies en el equilibrio de hidrólisis es:



Llevando estos valores de concentración a la constante de acidez, obtenida de la relación:

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10}, \text{ se determina la concentración de los iones oxonios y a partir}$$

de ellos se halla el pH de la disolución. Por ello, se desprecia la x en el denominador por ser muy pequeña frente a 0,01 y se opera.

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow 5,56 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0,01 - x} \Rightarrow x = \sqrt{5,56 \cdot 10^{-10} \cdot 0,01} = 2,36 \cdot 10^{-6} \text{ M.}$$

$$\text{El pH de la disolución es: } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 2,36 \cdot 10^{-6} = 6 - \log 2,36 = 6 - 0,37 = 5,63.$$

b) El grado de hidrólisis se determina multiplicando por 100 el cociente entre la concentración del catión amonio hidrolizado y la inicial, es decir, $\alpha = \frac{2,35 \cdot 10^{-6}}{0,01} \cdot 100 = 0,0236 \%$.

Resultado: a) pH = 5,67; b) α = 0,0236 %.

PROBLEMA 2.- Una mezcla gaseosa, constituida inicialmente por 15,9 gramos de hidrógeno y 1345 g de vapor de yodo se calienta a 450 °C en un recipiente de 1 L, alcanzándose el siguiente equilibrio: $\text{I}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{HI} (\text{g})$ en el que se han formado 9,52 moles de HI.

a) Calcula K_c .

b) Calcula K_p .

c) Si la variación de entalpía de la reacción es de - 2,6 Kcal, indica razonadamente como afectaría un aumento de temperatura a la concentración de I_2 en el equilibrio.

DATOS: Masas atómicas: I = 126,9; H = 1 g · mol⁻¹; R = 0,082 atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹.

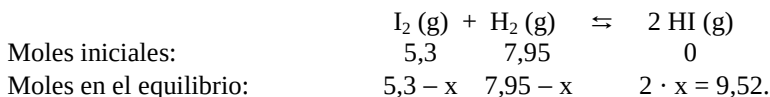
Solución:

$$\text{a) Los moles de } \text{I}_2 \text{ e } \text{H}_2 \text{ que se introducen en el reactor son: } n(\text{I}_2) = \frac{1.345 \text{ g}}{253,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5,3 \text{ moles;}$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{15,9 \text{ g}}{2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 7,95 \text{ moles.}$$

Al ser el volumen del reactor 1 L, la concentración de las sustancias coinciden con sus moles.

Los moles de cada sustancia al inicio y en el equilibrio, suponiendo que de I_2 e H_2 reaccionan “x” moles, son:



$$\text{Los moles de reactivos que reaccionan son: } x = \frac{9,52 \text{ moles}}{2} = 4,76 \text{ moles, y la concentración de}$$

cada una de las especies en el equilibrio es: $[\text{I}_2] = 5,3 - 4,76 = 0,54 \text{ M}$; $[\text{H}_2] = 7,95 - 4,76 = 3,19 \text{ M}$; $[\text{HI}] = 9,52 \text{ M}$.

Llevadas estas concentraciones a la constante de equilibrio K_c y operando se obtiene el valor:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{9,52^2}{0,54 \cdot 3,19} = 52,6.$$

b) La relación entre las constantes de equilibrio K_c y K_p es: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, y como Δn vale 0, $\Delta n = 2 - 2 = 0$, el valor de K_p es: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^0 = K_c \cdot 1 = 52,6$.

c) Al ser la reacción exotérmica, desprende energía, un aumento de la temperatura implica un suministro de calor, que es absorbido por el sistema y para restablecer el equilibrio alterado, lo logra realizando la reacción endotérmica, es decir, el sistema desplaza el equilibrio hacia la izquierda, por lo que, la concentración de yodo se hace mayor.

Resultado: a) $K_c = 52,6$; b) $K_p = 52,6$; c) $[I_2]$ aumenta.