

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Plantea el ciclo de Born-Haber correspondiente a la formación del cloruro de magnesio y calcula su energía reticular a partir de los siguientes datos:

Energía de formación del cloruro de magnesio: $-655,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Energía de sublimación del magnesio: $136,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Energía de disociación del cloro: $244,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

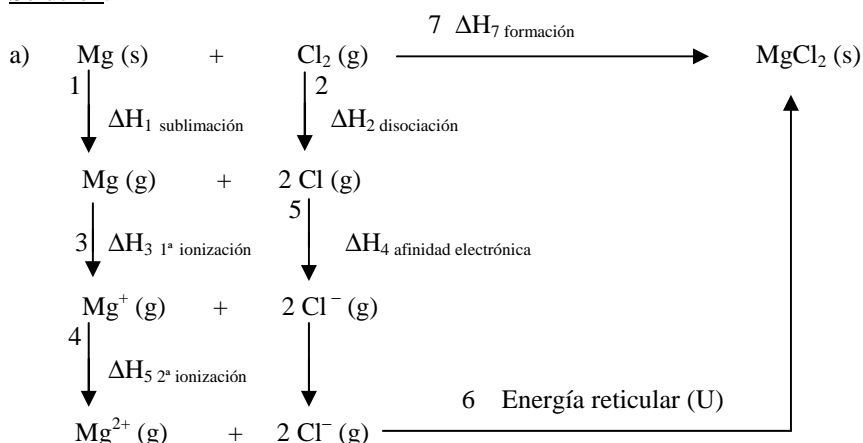
1ª energía de ionización del magnesio: $738,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2ª energía de ionización de magnesio: $1.451,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Afinidad electrónicas del cloro: $-349,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b) Teniendo en cuenta que los sólidos cristalinos NaF, KF y LiF cristalizan en el mismo tipo de red, razona como varían las temperaturas de fusión de estos sales.

Solución:



La energía reticular se obtiene despejándola de la ecuación:

$$\Delta H_{7f} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + U \Rightarrow U = \Delta H_{7f} - (\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5)$$

$$\Rightarrow U = -655,0 - 136,0 - 244,0 - 738,0 - 1451,0 + 349,0 = -2875,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b) En la fusión un sólido cristalino va rompiendo la red iónica y se va transformando en líquido. Luego, mientras más estable sea el sólido cristalino, mayor será su punto de fusión, y como la estabilidad de un sólido cristalino viene dada por el valor de su energía reticular, mientras más negativa mayor es la estabilidad del sólido, comparando la energía reticular de los compuestos se determina la variación de sus puntos de fusión.

La energía reticular de los compuestos iónicos es función directa de la carga de los iones e inversa respecto a la distancia entre sus núcleos, por lo que se deduce, que tratándose de compuestos con el mismo anión y cationes con la misma carga que el anión y con radios iónicos crecientes a medida que se baja en el grupo en el que se encuentran (son alcalinos del grupo 1), La energía reticular de los sólidos propuestos, es menos negativa al pasar del LiF al KF, pues en ese orden aumenta la distancia interiónica de los iones. El de mayor punto de fusión es el LiF, seguido del NaF y el de menor punto de fusión el KF.

PROBLEMA 1.- Se introducen en un matraz 30 g de aluminio del 95 % en masa de pureza y se añaden 100 mL de ácido clorhídrico comercial de densidad $1,17 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ y del 35 % de riqueza en masa. El aluminio reacciona con el ácido clorhídrico para formar tricloruro de aluminio y dihidrógeno gaseoso.

a) Ajusta la reacción por el método del ión-electrón.

b) Calcula cuál es el reactivo limitante.

c) Calcula la masa de aluminio que reacciona y el tricloruro de aluminio que se forma.

d) Calcula el volumen de dihidrógeno gaseoso que se forma a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 740 mm de Hg.

DATOS: Al = 27 u; H = 1 u; Cl = 35,5 u.

Solución:

a) La reacción ajustada es: $2 \text{ Al} + 6 \text{ HCl} \rightarrow 2 \text{ AlCl}_3 + 3 \text{ H}_2 \text{ (g)}$.

b) Los moles de aluminio y ácido clorhídrico que se introducen en el reactor son:

$$n(\text{Al}) = \frac{\text{gramos}}{\text{masamolar}} = \frac{30 \cdot 95}{100} \frac{\text{g}}{27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,056 \text{ moles.}$$

Los moles de HCl se determinan calculando primero la molaridad de la disolución que se utiliza.

$$M = 1,17 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{35 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 11,22 \text{ molar.}$$

Los moles contenidos en los 100 mL de disolución son:

$$n(\text{HCl}) = M \cdot V = 11,22 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 1,122 \text{ moles.}$$

La estequiometría de la reacción indica que 2 moles de Al reaccionan con 6 moles de HCl para obtener 2 moles de Al y 3 moles de H₂ (g). Luego, como se necesita el doble número de moles de HCl que los que hay de Al, es evidente que el reactivo limitante es el HCl.

$$\text{c) Los moles de Al que reaccionan son: } 1,122 \text{ moles HCl} \cdot \frac{2 \text{ moles Al}}{6 \text{ moles HCl}} = 0,374 \text{ moles de Al, a}$$

$$\text{los que corresponden la masa: } 0,374 \text{ moles} \cdot \frac{27 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 10,1 \text{ g Al.}$$

Los moles de AlCl₃ que se forman, según la estequiometría de la reacción, son los mismos que los que se forman de Al, es decir, 0,374 moles, a los que corresponden la masa:

$$0,374 \text{ moles} \cdot \frac{133,5 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 49,93 \text{ g AlCl}_3.$$

$$\text{d) Los moles que se obtienen de H}_2 \text{ (g) son: } 1,122 \text{ moles HCl} \cdot \frac{3 \text{ moles H}_2}{6 \text{ moles HCl}} = 0,561 \text{ moles H}_2,$$

que llevados a la ecuación de los gases ideales, después de despejar el volumen, sustituir las variables por sus valores y operando, se obtiene el valor:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,561 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm} \cdot \frac{740 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg}} \text{ L}} = 14,1 \text{ L de H}_2 \text{ (g).}$$

Resultado: c) 10,1 g Al y 49,93 g AlCl₃; d) V = 14,1 L H₂.

PROBLEMA 2.- El ácido fluorhídrico es un ácido débil cuya constante de disociación K_a es 3,5 · 10⁻⁴. Si 0,25 g de ácido fluorhídrico se disuelven en 250 mL de agua, calcula:

a) El pH de la disolución resultante.

b) El grado de disociación del ácido en estas condiciones.

c) El volumen de una disolución 0,25 M de hidróxido de sodio que debe añadirse a 100 mL de la disolución anterior para neutralizarla.

DATOS: F = 19 u; H = 1 u.

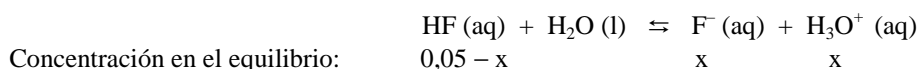
Solución:

$$\text{a) Los moles de HF que se disuelven son: } n(\text{HF}) = \frac{\text{gramos}}{\text{masamolar}} = \frac{0,25 \text{ g}}{20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0125 \text{ moles,}$$

que al disolverse en 250 mL de agua proporciona a la disolución la concentración molar:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,0125 \text{ moles}}{0,250 \text{ L}} = 0,05 \text{ M.}$$

Llamando "x" a la concentración de ácido que se disocia, la concentración en el equilibrio de las distintas especies que lo forman son:



Sustituyendo estas concentraciones en la constante ácida, K_a, del HF, y resolviendo la ecuación de segundo grado que aparece, se tiene para x los valores:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} \Rightarrow 3,5 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{0,05 - x} \Rightarrow x^2 + 3,5 \cdot 10^{-4} \cdot x - 3,5 \cdot 10^{-4} \cdot 0,05 = 0.$$

x₁ = 0,0051 M que la solución real al ser la otra negativa. Luego, el pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 5,1 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 5,1 = 3 - 0,71 = 2,29.$$

b) El grado de disociación en tanto por ciento se obtiene multiplicando por 100 el cociente entre la concentración de ácido ionizado y la inicial, es decir, $\alpha = \frac{0,0051}{0,05} \cdot 100 = 10,2 \%$.

c) La reacción de neutralización es: $\text{HF} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$.

c) Al ser la reacción de neutralización $\text{HF} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$ se consume un mol de base por mol de ácido, por lo que, determinando los moles de ácido en el volumen de disolución utilizado, puede obtenerse el volumen de disolución de base a utilizar en la neutralización.

Moles de HF: $n = M \cdot V = 0,05 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,005 \text{ moles}$.

En la disolución de base ha de existir los mismos moles que los de ácido a neutralizar, y estos moles se encuentran en el volumen: $V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,005 \text{ moles}}{0,25 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,02 \text{ L} = 20 \text{ mL}$.

Resultado: a) pH = 2,29; b) $\alpha = 10,2 \%$; c) V = 20 mL NaOH.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- Para la reacción $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ se obtuvieron los siguientes resultados:

Experimento	$[\text{A}]_0 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$	$[\text{B}]_0 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$	Velocidad inicial de la reacción
1	0,17	0,17	$X \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
2	0,34	0,17	$2 \cdot X \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
3	0,17	0,34	$4 \cdot X \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

a) Determina la ecuación de velocidad.

b) Determina las unidades de la constante cinética.

c) Explica de forma razonada cuál de los dos reactivos A y B se consume más deprisa.

d) Explica de forma razonada como se modifica la constante cinética, k, si se añade más reactivo A al sistema.

Solución:

a) El orden total de una reacción es la suma de los órdenes parciales de cada uno de los reactivos. Es necesario, por tanto, obtener el orden de cada uno de los reactivos para determinar el orden total de la reacción.

Para determinar el orden del reactivo A se toman las experiencias 1 y 2. Se observa, que al duplicar la concentración del reactivo A, manteniendo constante la del B, se duplica la velocidad, según indica, la experiencia 2. Dividiendo la expresión de la velocidad de la experiencia 2 entre la de 1, se halla el orden de reacción del reactivo O₂:

Velocidad experiencia 1: $x = k \cdot [\text{A}]^\alpha \cdot [\text{B}]^\beta$; velocidad experiencia 2: $2 \cdot x = k \cdot [2 \cdot \text{A}]^\alpha \cdot [\text{B}]^\beta$

Sustituyendo valores en cada una de ellas y dividiendo la segunda entre la primera:

$$\frac{2 \cdot x}{x} = \frac{k \cdot 2^\alpha \cdot 0,017^\alpha \cdot 0,017^\beta}{k \cdot 0,017^\alpha \cdot 0,017^\beta} \Rightarrow 2 = 2^\alpha \Rightarrow \alpha = 1$$

El orden de reacción respecto al reactivo A es 1.

En las experiencias 1 y 3, se observa que al mantener constante la concentración de A, la velocidad se hace cuatro veces mayor al duplicar la concentración de B.

Dividiendo la expresión de la velocidad de la experiencia 3 entre la de 2, se obtiene el orden de reacción del reactivo B:

Velocidad experiencia 1: $x = k \cdot [\text{A}]^\alpha \cdot [\text{B}]^\beta$; velocidad experiencia 3: $4 \cdot x = k \cdot [\text{A}]^\alpha \cdot [2 \cdot \text{B}]^\beta$

Sustituyendo valores en cada una de ellas y dividiendo la segunda entre la primera:

$$\frac{4 \cdot x}{x} = \frac{k \cdot 0,017^\alpha \cdot 2^\beta \cdot 0,017^\beta}{k \cdot 0,017^\alpha \cdot 0,017^\beta} \Rightarrow 4 = 2^\beta \Rightarrow 2^2 = 2^\beta \Rightarrow \beta = 2$$

El orden de reacción respecto al reactivo B es 2.

La expresión de la velocidad es: $v = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}]^2$, siendo el orden total de la reacción 3.

b) Despejando k de la expresión anterior y sustituyendo las unidades de v , $[A]$ y $[B]$ y operando, se obtienen las unidades de la constante de velocidad k .

$$k = \frac{v}{[A] \cdot [B]^2} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

c) 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:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

Ahora bien, como por cada mol de A que desaparece también lo hace un mol de B, la relación entre las velocidades de desaparición de A y B es: $-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt}$, lo que indica que los reactivos A y B se consumen igual de prisa al ser sus velocidades de desaparición iguales.

d) Si el reactor en el que se produce la reacción es de volumen variable, un aumento de la presión origina una disminución del volumen, lo que se traduce en un aumento de la concentración de los reactivos y, por ser la velocidad directamente proporcional al producto de las concentraciones, su valor se incrementará. Si por el contrario disminuye la presión, aumenta el volumen, disminuye la concentración y se hace menor el valor de la velocidad.

3°.- La concentración de los reactivos. Para una reacción cuya expresión de velocidad responde a la ecuación general $v = k \cdot [X]^a \cdot [Y]^b$, se comprueba fácilmente que un aumento de la concentración de uno o todos los reactivos, provoca un aumento de la velocidad de reacción, pues al aumentar el número de partículas se producen más choques eficaces entre ellas y, por ello, un incremento de la velocidad de reacción.

PROBLEMA 2.- a) Indica de manera razonada si las siguientes afirmaciones sobre una disolución acuosa de un ácido son verdaderas o falsas.

a1) El producto $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ para la disolución acuosa del ácido.

a2) La concentración de H_3O^+ en disolución es mayor que 10^{-7} M.

b) Se prepara una disolución añadiendo 4,88 g de ácido benzoico, C_6H_5COOH , a la cantidad de agua necesaria para obtener 500 mL de disolución. En dicha disolución el ácido está disociado en un 2,8 %. Calcula la constante de acidez, K_a , del ácido benzoico y el pH de la disolución.

DATOS: C = 12 u; H = 1 u; O = 16 u.

Solución:

a) a1) La afirmación es verdadera. El agua pura presenta cierta conductividad eléctrica, lo que pone de manifiesto la existencia de especies iónicas. Se ha comprobado que el agua experimenta una pequeña autoionización formando iones oxonio y hidróxidos: $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$, cumpliéndose que el producto de las concentraciones de los iones toma el valor $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$, y el producto se conoce como producto iónico del agua, K_w .

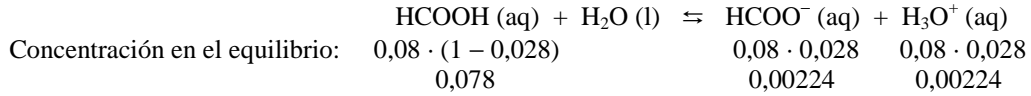
En disoluciones ácidas existen los dos tipos de iones, más concentrado el catión oxonio, H_3O^+ , que el hidróxido, OH^- , mientras que en disoluciones básicas se cumple lo contrario, es decir, la concentración de cationes oxonio es mucho menor que la de aniones hidróxidos, pero en todos los casos se cumplen con el producto iónico del agua: $K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$.

a2) Verdadera. La disolución de un ácido, sea cual sea su fortaleza, siempre se ioniza cediendo un protón a una molécula de agua para formar el catión oxonio, H_3O^+ . La concentración de este catión se expresa siempre como potencia negativa de 10^{-7} , y será siempre mayor que 10^{-7} , es decir, siempre se cumplirá que $[H_3O^+] > 10^{-7}$, como por ejemplo, $[H_3O^+] = 10^{-6} \text{ M} > 10^{-7} \text{ M}$.

b) Los moles de ácido disueltos son: $n(C_6H_5COOH) = \frac{4,88 \text{ g}}{122 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,04 \text{ moles}$, que al estar disueltos en 500 mL de disolución, proporciona la concentración molar:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,04 \text{ moles}}{0,5 \text{ L}} = 0,08 \text{ M.}$$

La concentración en el equilibrio de las especies que lo forman son:



Sustituyendo estas concentraciones en la constante ácida, K_a , del ácido y operando sale para K_a

$$\text{el valor: } K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{0,00224 \cdot 0,00224}{0,078} = 6,43 \cdot 10^{-5}.$$

El pH de la disolución es: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 2,24 \cdot 10^{-3} = 3 - 0,35 = 2,65.$

Resultado: b) $K_a = 6,43 \cdot 10^{-5}$; $\text{pH} = 2,65.$

PROBLEMA 3.- Una mezcla de 1,35 moles de dinitrógeno y 1,35 moles de hidrógeno se coloca en un reactor de 25 L y se calienta a 400 °C. En el equilibrio ha reaccionado el 5 % del dinitrógeno según la reacción: $\text{N}_2 \text{ (g)} + 3 \text{ H}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ NH}_3 \text{ (g)}$. Calcula:

a) El valor de las constantes K_c y K_p a 400 °C.

b) Las presiones parciales de los gases en el equilibrio.

c) Explica razonadamente en que sentido se desplazará el equilibrio si se añade una cantidad adicional de amoníaco.

d) Explica razonadamente en que sentido se desplazará el equilibrio si aumenta el volumen del sistema a 50 L.

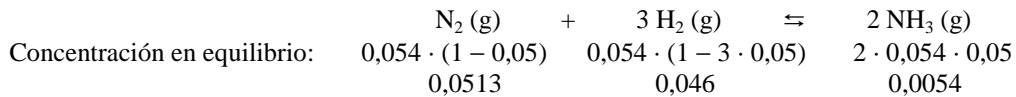
DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) Las concentraciones de nitrógeno e hidrógeno iniciales en el reactor son:

$$[\text{N}_2] = \frac{n \text{ moles}}{V \text{ (L)}} = \frac{1,35 \text{ moles}}{25 \text{ L}} = 0,054 \text{ M}; \quad [\text{H}_2] = \frac{n \text{ moles}}{V \text{ (L)}} = \frac{1,35 \text{ moles}}{25 \text{ L}} = 0,054 \text{ M.}$$

Conocido el grado de disociación, $\alpha = 0,05$, las concentraciones de los gases en el equilibrio son:



Sustituyendo estas concentraciones en la constante de equilibrio K_c , se obtiene para valor de ésta:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{0,0054^2 \text{ M}^2}{0,0513 \text{ M} \cdot 0,046^3 \text{ M}^3} = 5,84.$$

De la relación $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ siendo $\Delta n = 2 - 4 = -2$, sale para K_p sustituyendo valores y operando: $K_p = 5,84 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K})^{-2} = 1,92 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^{-2}.$

b) De las concentraciones se determinan los moles de cada gas en el equilibrio, y aplicando a cada uno la ecuación de estado de los gases ideales, ocupando él solo todo el volumen, se hallan las presiones parciales.

Los moles de cada gas son: $n(\text{N}_2) = M \cdot V = 0,0513 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 25 \text{ L} = 1,28 \text{ moles};$

$n(\text{H}_2) = 0,046 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 25 \text{ L} = 1,15 \text{ moles};$ $n(\text{NH}_3) = 0,0054 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 25 \text{ L} = 0,135 \text{ moles}.$

Las presiones parciales son:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{N}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1,28 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K}}{25 \text{ L}} = 2,82 \text{ atm};$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{H}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1,15 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K}}{25 \text{ L}} = 2,54 \text{ atm};$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{NH}_3} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,135 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K}}{25 \text{ L}} = 0,298 \text{ atm}.$$

c) Si al equilibrio se le adiciona una pequeña cantidad de NH_3 , esta sustancia incrementa su concentración y, por ello, el sistema consume algo de NH_3 para producir N_2 e H_2 hasta alcanzar un nuevo equilibrio; el sistema desplaza el equilibrio hacia la izquierda.

d) Si se incrementa el volumen del reactor, disminuye la presión y la concentración molar de los gases, lo que hace que disminuya el número de moléculas por unidad de volumen. Ello provoca que el sistema consuma moléculas de NH_3 para incrementar el número de moléculas por unidad de volumen, desplazando el equilibrio hacia la izquierda, hacia donde aparece un mayor número de moles de gases.

Resultado: a) $K_c = 5,84$; $K_p = 1,92 \cdot 10^{-3}$; b) $P_p(\text{N}_2) = 2,82 \text{ atm}$; $P_p(\text{H}_2) = 2,54 \text{ atm}$; $P_p(\text{NH}_3) = 0,3 \text{ atm}$.