

BLOQUE SEGUNDO: conteste a un máximo de 2 preguntas. 2 puntos por pregunta.

7. El calor de combustión del ácido acético, $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$, es $-874 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sabiendo que las entalpías de formación estándar del $\text{CO}_2(\text{g})$, y del $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ son, respectivamente, $-393,3$ y $-285,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$:
- Calcule la entalpía estándar de formación del ácido acético.
 - Determine qué producirá más calor, ¿la combustión de 1 Kg de carbono o la de 1 Kg de ácido acético?
8. Para el equilibrio: $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ el valor K_c es 1,37. En un recipiente de 5 L se introducen 247,5 g de COCl_2 ; 70 g de CO y 227,2 g de Cl_2 a dicha temperatura.
- Demuestre que esta mezcla no se encuentra en equilibrio y indique el sentido en el que se producirá la reacción.
 - Determine la composición de la mezcla una vez alcanzado el equilibrio.
 - Explique tres formas de disminuir la descomposición de COCl_2 .
9. Se preparan 250 mL de disolución de un ácido monoprótico débil HA, de masa molar 74, disolviendo en agua 0,925 g de este. El pH de la disolución resultante es 6.
- Calcule el grado de disociación del ácido en disolución.
 - Calcule el valor de la constante K_a .
 - ¿Depende el grado de disociación de la concentración del ácido? Razone la respuesta.

Masas atómicas: Cl= 35,5; Cu = 63,6; H= 1,0; N = 15,0; O = 16,0.

SOLUCIÓN DE LA PRUEBA DE ACCESO

AUTOR: Julio Egea Egea

Bloque primero

1 a) Verdadera. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. La capa de valencia es $4s^1$, por lo que pertenece al periodo 4 y al grupo de los metales alcalinos pues tiene un electrón en el subnivel s.

b) Falsa. Este átomo en su estado fundamental presenta un único electrón en la capa de valencia. Para adquirir una configuración de capa completa, tiende a perder este electrón. Por lo tanto actúa con valencia +1.

Afirmación correcta: su valencia más probable es +1.

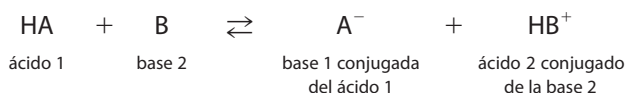
c) Falsa. No se produce un espectro de emisión sino de absorción. Ya que para pasar del orbital 4s al 5s (más energético), es necesaria la absorción de energía.

Afirmación correcta: daría lugar a una línea en el espectro de absorción.

2 Aplicamos la teoría sobre ácidos y bases de Brønsted-Lowry:

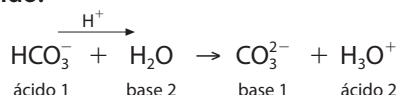
- **Ácidos:** son aquellas especies químicas capaces de ceder protones H^+ .
- **Bases:** son aquellas especies químicas capaces de captar protones H^+ .
- **Anfóteras:** son aquellas especies que pueden comportarse como ácido o como base, dependiendo de la sustancia con la que reaccionen.

De este concepto se deduce que, si una especie química cede un protón, el resto de la molécula se convierte automáticamente en una especie que *aceptará* protones, es decir, en la base conjugada del ácido, e igual ocurre con las bases, de forma que se establece un sistema doble de ácido-base conjugados:

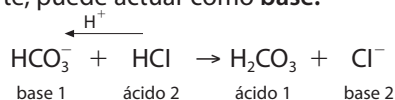


Aplicando este concepto al caso del ejercicio se tiene que:

a) HCO_3^- . La especie química HCO_3^- , al reaccionar con una base más fuerte (como el agua), puede actuar como **ácido**:

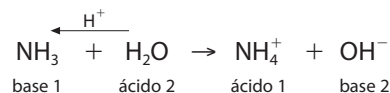


La especie química HCO_3^- , al reaccionar con un ácido más fuerte, puede actuar como **base**:

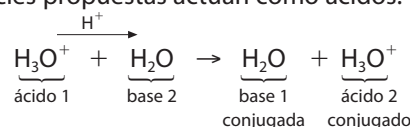


Por ello, el ión HCO_3^- es una sustancia **anfótera**.

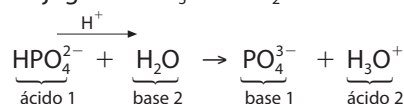
NH_3 . El NH_3 , al reaccionar con H_2O , solo puede *aceptar* protones, por lo que se comporta siempre como **base**:



b) Si el enunciado solicita las bases conjugadas, es que las especies propuestas actúan como ácidos.

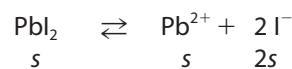


La base conjugada de H_3O^+ es H_2O .



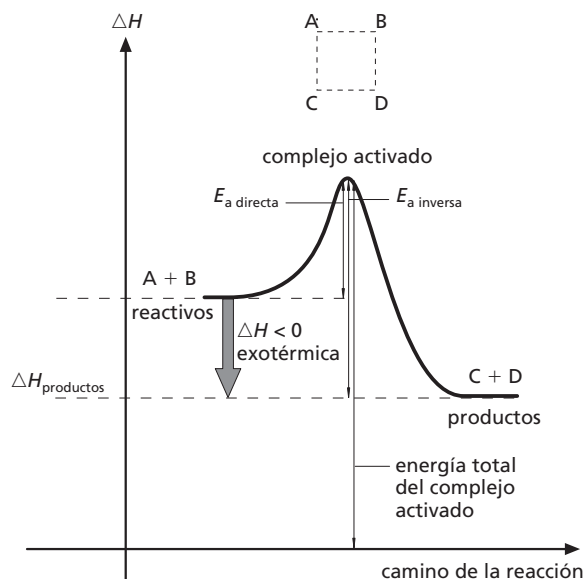
La base conjugada de HPO_4^{2-} es PO_4^{3-} .

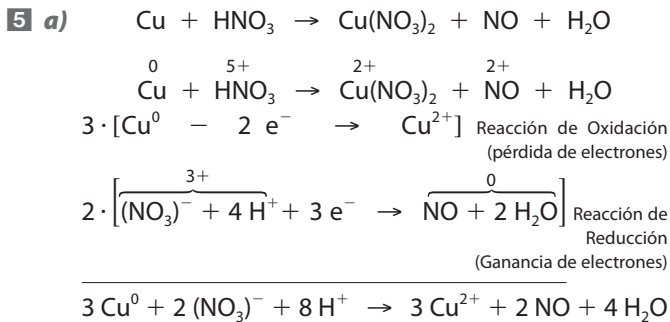
3



$$\begin{aligned} K_{ps} &= [Pb^{2+}][I^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 = 4 \cdot (1,2 \cdot 10^{-3})^3 = \\ &= 4 \cdot 1,2^3 \cdot 10^{-9} = 6,9 \cdot 10^{-9} \\ K_{ps} &= 6,9 \cdot 10^{-9} \end{aligned}$$

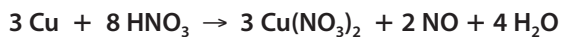
4





Los 8 H⁺ se van a utilizar en el HNO₃.

Pasando los iones a las especies moleculares de procedencia y reordenando, el ajuste definitivo queda:



b)

Masa moleculares (uma)	63,5	63	
Reacción	$3 \text{Cu} + 8 \text{HNO}_3 \rightarrow 3 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$		
Masa reaccionantes (g)	190,5	504	
Datos	10	¿V? 68 % 1,404 8 g/cm ³	

Aplicando la estequiometria se calcula la masa de HNO₃ puro necesaria para la reacción:

$$10 \text{ g de Cu} \cdot \frac{504 \text{ g de HNO}_3 \text{ puro}}{190,5 \text{ g de Cu}} = 26,46 \text{ g de HNO}_3 \text{ puro}$$

Cálculo de la masa de HNO₃ del 68 % que contiene los 26,46 g de HNO₃ puro:

$$26,46 \text{ g de HNO}_3 \text{ puro} \cdot \frac{100 \text{ g de HNO}_3 \text{ del } 68 \%}{68 \text{ g de HNO}_3 \text{ puro}} = 38,9 \text{ g de HNO}_3 \text{ del } 68 \%$$

Cálculo del volumen de HNO₃ del 68 % que contiene los 38,9 g a partir de su densidad:

$$38,9 \text{ g de HNO}_3 \text{ del } 68 \% \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ de HNO}_3 \text{ del } 68 \%}{1,404 \text{ g de HNO}_3 \text{ del } 68 \%} = 27,7 \text{ cm}^3 \text{ de HNO}_3 \text{ del } 68 \%$$

Por factores de conversión:

$$10 \text{ g de Cu} \cdot \frac{504 \text{ g de HNO}_3 \text{ puro}}{190,5 \text{ g de Cu}} \cdot \frac{100 \text{ g de HNO}_3 \text{ del } 68 \%}{68 \text{ g de HNO}_3 \text{ puro}} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ de HNO}_3 \text{ del } 68 \%}{1,404 \text{ g de HNO}_3 \text{ del } 68 \%} = 27,7 \text{ cm}^3 \text{ de HNO}_3 \text{ del } 68 \%$$

Nota: se puede resolver considerando los moles de los reaccionantes:

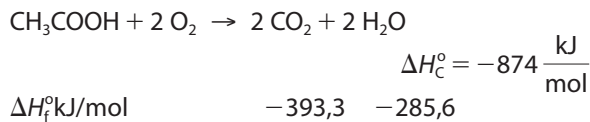
$$n_{\text{Cu}} = \frac{m}{M_m} = \frac{10 \text{ g}}{63,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,1575 \text{ mol}$$

Nombre	Fórmula
fosfina	PH ₃
ácido clórico	HClO ₃
dihidrógenofosfato potásico	KH ₂ PO ₄
etilfenilcetona	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{//} \\ \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$
ácido butanóico	$\overset{4}{\text{CH}_3} - \overset{3}{\text{CH}_2} - \overset{2}{\text{CH}_2} - \overset{1}{\text{C}} \begin{array}{l} \text{//} \\ \text{O} \\ \text{\textbackslash} \\ \text{OH} \end{array}$

Nombre	Fórmula
CuS	Monosulfuro de cobre (sulfuro de cobre(II))
Sn(OH) ₂	Dihidróxido de estaño (hidróxido de estaño(II))
N ₂ O ₅	Pentóxido de dinitrógeno (óxido de nitrógeno(V))
C ₆ H ₅ COOCH ₃	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \text{//} \\ \text{O} \\ \text{\textbackslash} \\ \text{O} - \text{CH}_3 \end{array}$ Benzoato de metilo
CH ₃ C(CH ₃)=CH ₂	$\overset{3}{\text{CH}_3} - \overset{2}{\text{C}} = \overset{1}{\text{CH}_2}$ CH ₃ metil-propeno

Bloque segundo

7 a) Se plantea la reacción ajustada a 1 mol de ácido acético y se ponen los datos del enunciado:



Aplicando el balance energético de la reacción, queda que:

$$\Delta H_R^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum n \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} =$$

$$= [2(-393,3) + 2(-285,6)] - \Delta H_f^\circ = -874 \text{ kJ/mol}$$

Resolviendo queda:

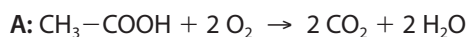
$$\Delta H_f^\circ = -483,8 \text{ kJ/mol}$$

Otra forma de hallar la solución es aplicando la ley de Hess:

Para calcular:



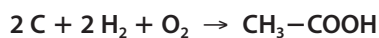
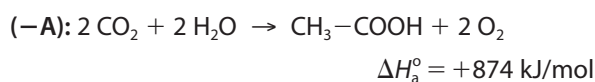
Se plantean las reacciones dadas, con sus entalpías:



$$\Delta H_a^\circ = -874 \text{ kJ/mol}$$



Se disponen las ecuaciones en el orden de la principal y se multiplican por los coeficientes necesarios para obtener esta, cambiando el signo de la entalpía si se invierte la reacción:



$$\Delta H_f^\circ = \sum \Delta H_a^\circ + \sum \Delta H_b^\circ + \sum \Delta H_c^\circ =$$

$$= [(-393,3 \cdot 2) + (-285,6 \cdot 2)] + (+874) =$$

$$= -483,8 \text{ kJ/mol}$$

Como el calor de formación es negativo, es un proceso exotérmico.

b) Teniendo en cuenta que los calores de combustión, y a partir de los moles de C y CH_3COOH que contiene 1 kg de cada sustancia, se realizan los cálculos correspondientes:

$$\text{Calor producido por el carbono} =$$

$$= \frac{1000 \text{ g de C}}{12 \text{ g/mol}} \cdot 393,3 = 32775 \text{ kJ}$$

$$\text{Calor producido por el } \text{CH}_3\text{COOH} =$$

$$= \frac{1000 \text{ g de ácido}}{60 \text{ g/mol}} \cdot 874 \text{ kJ/mol} = 14566,6 \text{ kJ}$$

Según el cálculo realizado, el C produce 18208,4 kJ más que el ácido acético.

8 a) Se calculan las concentraciones de las sustancias en la mezcla inicial:

$$n_{\text{COCl}_2} = \frac{m}{M_m} = \frac{247,5 \text{ g}}{99 \text{ g/mol}} = 2,5 \text{ mol}$$

$$[\text{COCl}_2] = \frac{2,5 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0,5 \text{ M}$$

$$n_{\text{CO}} = \frac{m}{M_m} = \frac{70 \text{ g}}{28 \text{ g/mol}} = 2,5 \text{ mol}$$

$$[\text{CO}] = \frac{2,5 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0,5 \text{ M}$$

$$n_{\text{Cl}_2} = \frac{m}{M_m} = \frac{227,2 \text{ g}}{71 \text{ g/mol}} = 3,2 \text{ mol}$$

$$[\text{Cl}_2] = \frac{3,2 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0,64 \text{ M}$$

Se determina si el sistema se encuentra en equilibrio. Para ello, se calcula el cociente de reacción y se compara con la constante de equilibrio:

$V = 5,0 \text{ L}$	$\text{COCl}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO} (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$		
$n_{\text{iniciales}}$	2,5	2,5	3,2
$[]_{\text{equilibrio}}$	0,5	0,5	0,64

$$Q = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{0,64 \cdot 0,5}{0,5} = 0,64$$

Como $Q < K_c$, el sistema evolucionará transformando reactivos a productos, es decir, hacia la derecha.

b)

$V = 0,5 \text{ L}$	$\text{COCl}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO} (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$		
$n_{\text{iniciales}}$	2,5	2,5	3,2
$n_{\text{reaccionantes}}$	x	—	—
n_{formados}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$2,5 - x$	$2,5 + x$	$3,2 + x$
$[]_{\text{equilibrio}}$	$\frac{2,5 - x}{5}$	$\frac{2,5 + x}{5}$	$\frac{3,2 + x}{5}$

Relacionamos las concentraciones en el equilibrio con el valor de K_c :

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{\frac{3,2+x}{5} \cdot \frac{2,5+x}{5}}{\frac{2,5-x}{5}} = 1,37$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado resultante, obtenemos:

$$x^2 + 12,55x - 9,125 = 0 \Rightarrow x = 0,69$$

La composición del sistema en el estado de equilibrio es:

$$n_{\text{COCl}_2} = 2,5 - x = 2,5 - 0,69 = 1,81$$

$$[\text{COCl}_2] = \frac{1,8}{5} = 0,362 \text{ M}$$

$$n_{\text{CO}} = 2,5 + x = 2,5 + 0,69 = 3,19$$

$$[\text{CO}] = \frac{3,19}{5} = 0,638 \text{ M}$$

$$n_{\text{Cl}_2} = 3,2 + x = 3,2 + 0,69 = 3,89$$

$$[\text{Cl}_2] = \frac{3,89}{5} = 0,778 \text{ M}$$

$$n_T = 1,81 + 3,19 + 3,89 = 8,89$$

$$\chi_{\text{COCl}_2} = \frac{n_{\text{COCl}_2}}{n_T} = \frac{1,81}{8,89} = 0,2036 \Rightarrow 20,36\%$$

$$\chi_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{n_T} = \frac{3,19}{8,89} = 0,3588 \Rightarrow 35,88\%$$

$$\chi_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{n_T} = \frac{3,89}{8,89} = 0,4375 \Rightarrow 43,75\%$$

- c) Para resolver el ejercicio se aplicará el principio de Le Châtelier: «El equilibrio ante una perturbación externa evolucionará en el sentido que se oponga a dicha perturbación para alcanzar el nuevo equilibrio».

Para que disminuya la descomposición del COCl_2 , es necesario desplazar el equilibrio a la formación de los reactivos.

1. Ante un aumento de la presión el equilibrio evolucionará en el sentido de contrarrestar dicho aumento, o sea hacia donde hay menor presión. Esto ocurre en la zona de los reactivos pues allí hay un mol y la presión parcial de estos es donde hay dos moles. Por ello, el equilibrio desplazará hacia los reactivos: se generará más COCl_2 .

$\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	
Reactivos	Productos
1 mol gaseoso	2 mol gaseoso
p_p	p_p reactivos < p_p productos
Evolución: hacia los reactivos	

2. Si se añade al equilibrio Cl_2 el equilibrio evolucionará en el sentido de disminuir la nueva concentración de Cl_2 es decir hacia reactivos, por tanto disminuye la descomposición de COCl_2 .
3. Si se añade al equilibrio CO el equilibrio evolucionará en el sentido de disminuir la nueva concentración de CO es decir hacia reactivos, por tanto disminuye la descomposición de COCl_2 .

- 9 a) Se calcula la concentración inicial del ácido:

$$n = \frac{m}{M_m} = \frac{0,925 \text{ g}}{74 \text{ g/mol}} = 0,0125 \text{ mol}$$

$$M = \frac{n}{V} = \frac{0,0125 \text{ g}}{0,250 \text{ L}} = 0,05 \text{ mol}$$

Se plantea el equilibrio de disociación del ácido débil:

AH	+	H_2O	\rightarrow	A^-	+	H_3O^+
$c(1-\alpha)$				$c\alpha$		$c\alpha$

A partir de la relación $[\text{H}_3\text{O}^+] = c\alpha$ y del pH, se puede obtener el valor de α .

Como $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{antilog} [-\text{pH}]$

Para $\text{pH} = 6$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{antilog} [-6] = 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c\alpha \Rightarrow \alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c} = \frac{10^{-6}}{0,05} = 2 \cdot 10^{-5} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \alpha = 2 \cdot 10^{-3}\% = 0,002\%$$

$$b) K_a = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{0,05 \cdot (2 \cdot 10^{-5})^2}{1 - (2 \cdot 10^{-5})} = 2 \cdot 10^{-11}$$

$$K_a = 2 \cdot 10^{-11}$$

- c) El grado de disociación α sí depende de la concentración del ácido pues su valor es $\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c}$, de cuya expresión se deduce que la dependencia es inversamente proporcional a la concentración inicial del ácido.