



**INSTRUCCIONES GENERALES Y VALORACIÓN**

La prueba consta de dos partes. En la **primera parte** se propone un conjunto de cinco cuestiones de las que el alumno resolverá únicamente tres. La **segunda parte** consiste en dos opciones de problemas, A y B. Cada una de ellas consta de dos problemas; el alumno podrá optar por una de las opciones y resolver los dos problemas planteados en ella, sin que pueda elegir un problema de cada opción. Cada cuestión o problema puntuará sobre un máximo de dos puntos. No se contestará ninguna pregunta en este impreso.

**TIEMPO:** una hora y treinta minutos

**PRIMERA PARTE**

**Cuestión 1.** – La primera y segunda energía de ionización para el átomo A, cuya configuración electrónica es  $1s^2 2s^1$ , son 520 y 7300  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectivamente:

- Indique qué elemento es A, así como el grupo y periodo a los que pertenece.
- Defina el término energía de ionización. Justifique la gran diferencia existente entre los valores de la primera y la segunda energía de ionización del átomo A.
- Ordene las especies A,  $A^+$  y  $A^{2+}$  de menor a mayor tamaño. Justifique la respuesta.
- ¿Qué elemento presenta la misma configuración electrónica que la especie iónica  $A^{+}$ ?

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

**Cuestión 2.**– Para la reacción:  $a A (g) \rightleftharpoons B (g) + C (g)$ , el coeficiente estequiométrico  $a$  podría tener los valores 1, 2 ó 3. Indique de manera razonada el valor de  $a$ , los signos de las magnitudes termodinámicas  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  y  $\Delta G^0$ , y el intervalo de temperatura en el que la reacción sería espontánea, para cada uno de los siguientes casos particulares:

- Caso A: La concentración de A en el equilibrio disminuye si aumenta la temperatura o la presión.
- Caso B: La concentración de A en el equilibrio aumenta si aumenta la temperatura o la presión.

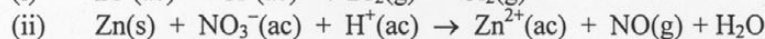
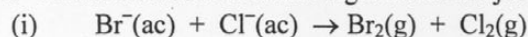
Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

**Cuestión 3.**– Justifique si son verdaderas o falsas cada una de las afirmaciones siguientes:

- La presencia de un catalizador afecta a la energía de activación de una reacción química, pero no a la constante de equilibrio.
- En una reacción con  $\Delta H < 0$ , la energía de activación del proceso directo ( $E_a$ ) es siempre menor que la del proceso inverso ( $E_a'$ ).
- Una vez alcanzado el equilibrio en la reacción del apartado anterior, un aumento de temperatura desplaza el equilibrio hacia los reactivos.
- Alcanzado el equilibrio, las constantes cinéticas de los procesos directo e inverso son siempre iguales.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

**Cuestión 4.**– Dadas las dos reacciones siguientes sin ajustar:

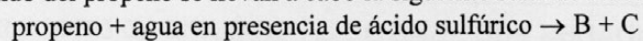


- Justifique por qué una de ellas no se puede producir.
- Ajuste las semirreacciones de oxidación y de reducción de la reacción que sí se puede producir.
- Ajuste la reacción global de la reacción que sí se puede producir.
- Justifique si es espontánea dicha reacción.

Datos.  $E^0 \text{Br}_2/\text{Br}^- = 1,06 \text{ V}$ ;  $E^0 \text{Cl}_2/\text{Cl}^- = 1,36 \text{ V}$ ;  $E^0 \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76 \text{ V}$ ;  $E^0 \text{NO}_3^-/\text{NO} = 0,96 \text{ V}$

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

**Cuestión 5.**– Partiendo del propeno se llevan a cabo la siguiente serie de reacciones:



El producto mayoritario (B) de la reacción anterior con un oxidante fuerte genera el compuesto D y el producto minoritario (C) en presencia de ácido metanoico da lugar al compuesto E.

- a) Escriba la primera reacción y nombre los productos B y C.
- b) Explique por qué el producto B es el mayoritario.
- c) Escriba la reacción en la que se forma D y nómbrelo.
- d) Escriba la reacción en la que se forma E y nómbrelo.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

## SEGUNDA PARTE

### OPCIÓN A

**Problema 1.**– Para la reacción  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$

- Calcule la entalpía de reacción a 25 °C.
- Calcule hasta qué temperatura la reacción será espontánea, sabiendo que para esta reacción  $\Delta S^\circ = -146,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ .
- Si reaccionan 2L de NO, medidos a 293K y 1,2 atm, con exceso de  $\text{O}_2$  ¿Cuánto calor se desprenderá?

Datos.  $\Delta H_f^\circ(\text{NO}, \text{g}) = 90,25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ(\text{NO}_2, \text{g}) = 33,18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Puntuación máxima por apartado: a) y b) 0,75 puntos; c) 0,5 puntos

**Problema 2.**– El pentacloruro de fósforo se descompone con la temperatura dando tricloruro de fósforo y cloro. Se introducen 20,85 g de pentacloruro de fósforo en un recipiente cerrado de 1 L y se calientan a 250 °C hasta alcanzar el equilibrio. A esa temperatura todas las especies están en estado gaseoso y la constante de equilibrio  $K_c$  vale 0,044.

- Formule y ajuste la reacción química que tiene lugar.
- Obtenga la concentración en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de cada una de las especies de la mezcla gaseosa a esa temperatura.
- ¿Cuál será la presión en el interior del recipiente?
- Obtenga la presión parcial de  $\text{Cl}_2$ .

Datos.  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; Masas atómicas: P = 31,0; Cl = 35,5.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos

### OPCIÓN B

**Problema 1.**– El ácido butanoico es un ácido débil siendo su  $K_a = 1,5\cdot 10^{-5}$ . Calcule:

- El grado de disociación de una disolución 0,05 M del ácido butanoico.
- El pH de la disolución 0,05 M.
- El volumen de una disolución de hidróxido de sodio 0,025 M necesario para neutralizar 100 mL de disolución 0,05 M de ácido butanoico.

Puntuación máxima por apartado: a) y b) 0,75 puntos; c) 0,5 puntos.

**Problema 2.**– Una pieza metálica de 4,11 g que contiene cobre se introduce en ácido clorhídrico obteniéndose una disolución que contiene  $\text{Cu}^{2+}$  y un residuo sólido insoluble. Sobre la disolución resultante se realiza una electrolisis pasando una corriente de 5 A. Al cabo de 656 s se pesa el cátodo y se observa que se han depositado 1,08 g de cobre.

- Calcule la masa atómica del cobre.
- ¿Qué volumen de cloro se desprendió durante el proceso electrolítico en el ánodo (medido a 20 °C y 760 mm de Hg)?
- ¿Cuál era el contenido real de Cu (en % peso) en la pieza original, si al cabo de 25 minutos de paso de corriente se observó que el peso del cátodo no variaba?

Datos.  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $F = 96485 \text{ C}$ .

Puntuación máxima por apartado: a) y b) 0,75 puntos; c) 0,5.

# SOLUCIÓN DE LA PRUEBA DE ACCESO

AUTOR: Julio Egea Egea

## Primera Parte

### Cuestión 1

a) Como la configuración electrónica es  $1s^2 2s^1$ , se trata de un elemento del grupo 1 (metales alcalinos) porque tiene 1 electrón en su capa de valencia ( $ns^1$ ), y se encuentra en el 2.º periodo porque la capa de valencia es la 2.

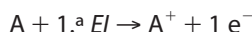
Puesto que posee 3 electrones ( $Z = 3$ ) y es neutro, se trata del litio (Li).

b) La **energía de ionización** es la energía necesaria que hay que suministrar a un átomo de un elemento en estado gaseoso para arrancarle un electrón y convertirlo en un catión.

Un átomo poseerá tantos valores de energía de ionización como número de electrones tenga en su corteza.

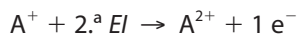
Así, la **primera energía de ionización** es la energía necesaria para arrancar el último electrón de la capa más exterior del átomo, y, por tanto, tiene menor valor que todas las demás, pues los electrones de valencia estarán menos atraídos por el núcleo correspondiente.

El primer potencial de ionización es de 520 kJ/mol. Con esa energía se arranca el electrón más externo, o sea el  $2s^1$ , y se forma el catión de carga  $1+$ :



La primera capa queda ahora completa,  $1s^2$ . Por tanto, el siguiente electrón (perteneciente a dicha capa) se encontrará mucho más atraído por los tres protones del núcleo y eso provocará que se necesite mucha mayor energía para ser arrancado que en el caso anterior, o sea 7 300 kJ/mol (observa que cambia el orden de magnitud, de 100 a 1 000).

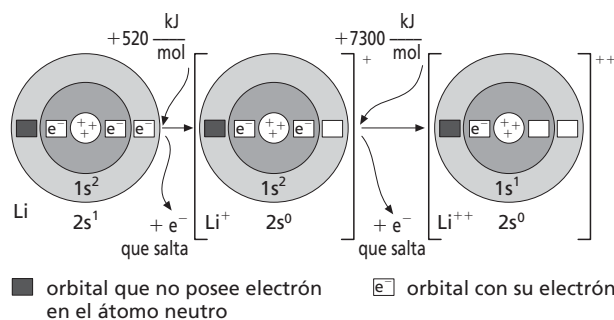
Es decir, la **segunda energía de ionización** es mucho mayor porque hay que arrancar un electrón a un catión, de mayor carga neta positiva.



Cabe concluir que la gran diferencia existente entre ambos valores de energía se debe a que los electrones que saltan con la aplicación del primer y segundo potencial de ionización pertenecen a distintas capas energéticas del átomo.

**Comentario:** A esta conclusión se puede llegar sin conocer  $Z$ , pues, en general, cada vez que el electrón que es arrancado pertenece a una capa energética distinta, el orden de magnitud de los valores del potencial de ionización aumenta significativamente, ya que aumenta la carga neta positiva.

El proceso se puede resumir en el siguiente esquema:

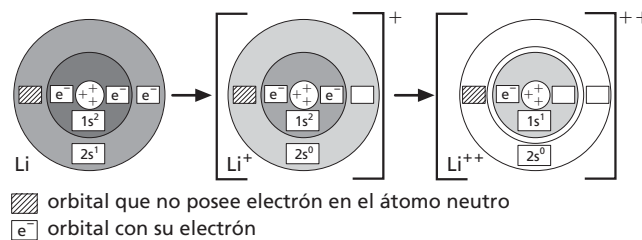


c)

Especie	A	A <sup>+</sup>	A <sup>2+</sup>
Configuración electrónica	$1s^2 2s^1$	$1s^2$	$1s^1$
Tamaño			

La especie de mayor tamaño es la A, pues posee dos capas; la siguiente en tamaño es la A<sup>+</sup>, ya que se trata de un ion que ha perdido la capa más externa y los dos electrones se encuentran más atraídos por el núcleo, por lo que el tamaño disminuye; y, por último, la especie A<sup>2+</sup>, donde el electrón que queda en la primera capa se encuentra mucho más atraído por el núcleo y su radio disminuye con respecto a los anteriores.

La siguiente figura ilustra el fenómeno:



d)  $1s^2$  es la configuración electrónica del elemento de  $Z = 2$ ; es decir, del helio (He).

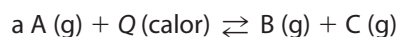
### Cuestión 2

Se ha de tener en cuenta el principio de Le Châtelier: «Cuando un equilibrio químico experimenta una perturbación externa, evolucionará en el sentido de contrarrestarla».

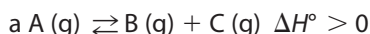
i) Si la concentración de A disminuye cuando la temperatura aumenta, la reacción es endotérmica:

$$\Delta H^\circ > 0$$

La reacción se puede escribir como:



O bien:



Si la concentración de A disminuye cuando la presión aumenta, significa que la reacción posee más moles en los reactivos que en los productos. Como en estos existe 1 mol de B y 1 mol de C, el coeficiente *a* deberá ser mayor de 2, es decir, *a* = 3. Luego la reacción es:



La reacción evolucionará hacia los productos, con lo que el desorden aumentará y, por consiguiente, también la entropía:

$$\Delta S > 0$$

El signo de  $\Delta G$  se puede deducir del estudio de signos de las magnitudes termodinámicas:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

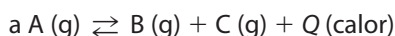
Para este caso particular, en el que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son +, tenemos que:

$\Delta G$	=	+	$[\Delta H]$	-	T	$[\Delta S]$
Estudio de signos		> 0	< 0			$[\Delta S > 0]$
		> 0				< 0
Signo de $\Delta G$		Si $T\Delta S > \Delta H$ ; $\Delta G < 0$ Es espontánea a alta temperatura				
		Si $T\Delta S < \Delta H$ ; $\Delta G > 0$ No es espontánea a baja temperatura				

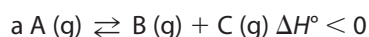
ii) Si la concentración de A aumenta cuando la temperatura aumenta, la reacción es exotérmica:

$$\Delta H^\circ < 0$$

La reacción se puede escribir como:



O bien:



Si la concentración de A aumenta cuando la presión aumenta, significa que la reacción posee más moles en los productos que en los reactivos. Como en los productos existe 1 mol de B y 1 mol de C, el coeficiente *a* deberá ser menor de 2, es decir, *a* = 1. Luego la reacción es:



La reacción evoluciona hacia los reactivos, con lo que el desorden disminuirá y, por tanto, también la entropía:

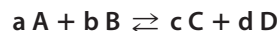
$$\Delta S < 0$$

El signo de  $\Delta G$  se puede deducir del estudio de signos de las magnitudes termodinámicas. Para este caso particular, en el que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son -, tenemos que:

$\Delta G$	=	+	$[-\Delta H]$	-	T	$[\Delta S]$
Estudio de signos		< 0	< 0			$[\Delta S < 0]$
		< 0				> 0
Signo de $\Delta G$		Si $T\Delta S > \Delta H$ ; $\Delta G > 0$ No es espontánea a alta temperatura				
		Si $T\Delta S < \Delta H$ ; $\Delta G < 0$ Es espontánea a baja temperatura				

### Cuestión 3

a) Verdadera. Para una reacción cualquiera:



la ecuación general de la velocidad de reacción viene dada por  $v = k [A]^\alpha [B]^\beta$ , donde  $\alpha$  y  $\beta$  son los respectivos órdenes de reacción que se determinan de forma experimental. En las reacciones elementales se cumple que  $v = k [A]^a [B]^b$  y la constante  $k = A e^{-E_a/RT}$ , donde el factor A de frecuencia es función de la temperatura, y  $E_a$  la energía de activación.

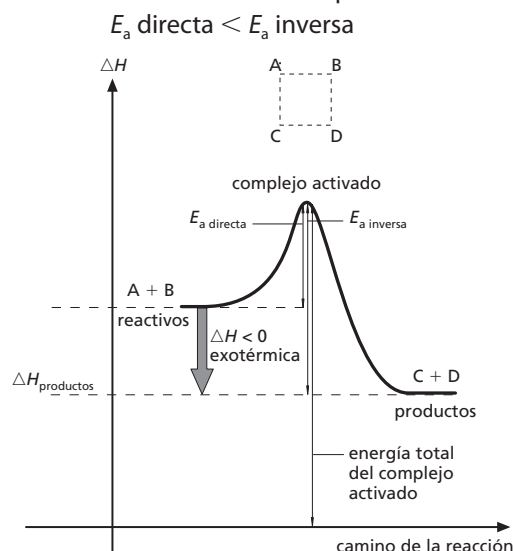
La **energía de activación** es la energía necesaria para romper los enlaces entre los átomos de los reactivos, formar otros nuevos y dar lugar a los productos.

La constante de equilibrio de esta reacción es:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

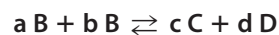
Los catalizadores aumentan la velocidad de reacción porque disminuyen la energía de activación, pero no afectan a la constante de equilibrio.

b) Verdadera. Como se puede observar en la figura, donde se representa la variación de entalpía en una reacción exotérmica ( $\Delta H < 0$ ), se cumple que la energía de activación de la reacción directa es menor que la de la inversa:



c) Verdadera. Según el principio de Le Châtelier, ante un aumento de temperatura el equilibrio evolucionará en el sentido de disminuir la temperatura; por ser exotérmica, se desplazará hacia los reactivos.

d) Verdadera. Para una reacción cualquiera:



la ecuación general de la velocidad de la reacción directa viene dada por  $v_d = k [A]^a [B]^b$ , y la de la reacción inversa, por  $v_i = k [C]^c [D]^d$ .

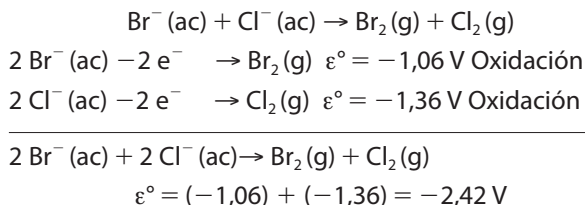
La constante de equilibrio viene determinada por:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Que se cumple cuando las velocidades directa e inversa coinciden; es decir, es un equilibrio dinámico.

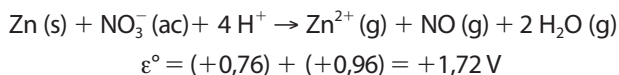
**Cuestión 4**

(i) Se plantean las semirreacciones según la descripción del enunciado, teniendo en cuenta que el valor del par redox de reducción cambiará de signo si se escribe como oxidación.



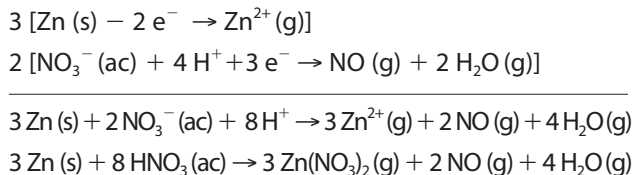
Esta reacción no se puede producir porque el valor total del potencial es negativo. Además, ambas son reacciones de oxidación, que pierden electrones; no hay ninguna más planteada que sea de reducción, donde se ganen los electrones perdidos en las anteriores.

(ii)  $\text{Zn} (\text{s}) + \text{NO}_3^- (\text{ac}) + \text{H}^+ (\text{ac}) \rightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{ac}) + \text{NO} (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$   
 $\text{Zn} (\text{s}) - 2 e^- \rightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{g}) \quad \epsilon^\circ = +0,76 \text{ V Oxidación}$   
 $\text{NO}_3^- (\text{ac}) + 4 \text{H}^+ + 3 e^- \rightarrow \text{NO} (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \quad \epsilon^\circ = +0,96 \text{ V Reducción}$



Esta reacción (no ajustada) sí se puede producir porque el valor total del potencial es positivo.

Ajustamos la reacción por el método del ion-electrón:



Es espontánea porque  $\Delta G < 0$ , ya que  $\epsilon > 0$ .

**Segunda Parte**

**Opción A**

**Problema 1**

a)  $2 \text{NO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2 (\text{g}) \quad \Delta H_c^\circ?$

	2 NO (g)	+ O <sub>2</sub> (g)	→	2 NO <sub>2</sub> (g)
$\Delta H_f^\circ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	90,25			33,18
$\Delta S^\circ = -146,4 \text{ J K}^{-1}$				

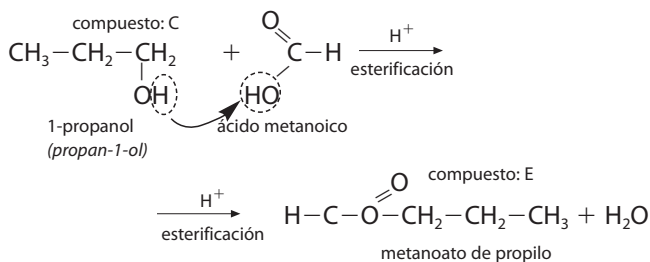
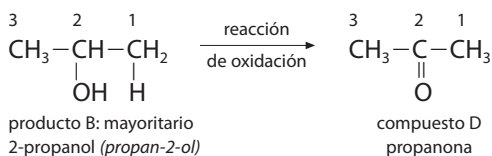
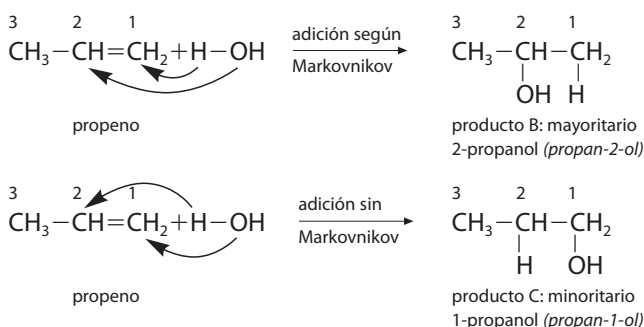
$$\begin{aligned} \Sigma \Delta H^\circ (\text{P}) &= [2 \cdot (+33,18)] = 66,36 \text{ kJ} \\ \Sigma \Delta H^\circ (\text{R}) &= [2 \cdot (+90,25)] = 180,5 \text{ kJ} \\ \Sigma \Delta H_R^\circ &= \Sigma \Delta H^\circ (\text{P}) - \Sigma \Delta H^\circ (\text{R}) = (66,36) - (180,5) = \\ &= -114,14 \text{ kJ} \\ \Sigma \Delta H_R^\circ &= \frac{-114,14}{2 \text{ mol de ajuste}} = -57,07 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

La entalpía de reacción a 25 °C es de -57,07 kJ/mol de NO.

**Cuestión 5**

En este caso hay que tener en cuenta la regla de Markovnikov, según la cual, cuando se produce una adición de un compuesto hidrogenado a una insaturación (doble o triple enlace), como producto mayoritario se produce el que resulta de adicionar el H del compuesto al C que tiene mayor número de H.

propeno + agua en presencia de ácido sulfúrico → B + C



Otra forma de resolverlo consiste en ajustar la reacción a un mol de NO, es decir:

	NO (g)	+ 1/2 O <sub>2</sub> (g)	→	NO <sub>2</sub> (g)
$\Delta H_f^\circ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	90,25			33,18

$$\Sigma \Delta H_R^\circ = \Sigma \Delta H^\circ (\text{P}) - \Sigma \Delta H^\circ (\text{R}) = (33,18) - (90,25) = -57,07 \text{ kJ/mol}$$

b) Para que la reacción sea espontánea se ha de cumplir que:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ < 0$$

De donde se deduce que  $\Delta H^\circ - T \Delta S^\circ < 0$ . Aplicando los valores y teniendo en cuenta las unidades, se obtiene que  $T \Delta S^\circ < \Delta H^\circ$ .

$$\begin{aligned} T (-0,1464) &< -57,07 \Rightarrow T < \frac{-57,07 \text{ kJ}}{-0,1464 \text{ kJ/K}} \Rightarrow \\ &\Rightarrow T < 389,82 \text{ K} \end{aligned}$$

Es decir, para valores de temperatura **menores de 389,82 K** se cumple que  $\Delta G^\circ < 0$  y la reacción **será espontánea**.

- c) Como se ha calculado la entalpía por mol de NO que ha reaccionado, se tienen que determinar ahora los moles que hay en los 2 L de NO en las condiciones dadas. Para ello, se aplica la ley de los gases ideales:  $pV = nRT$ .

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1,2 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \cdot 293 \text{ K}} = 0,09989 \approx \approx 0,1 \text{ mol de NO}$$

Considerando que reacciona 0,1 mol:

$$0,1 \text{ mol de NO} \cdot \frac{(-114,14) \text{ kJ}}{2 \text{ mol de NO}} = -5,707 \text{ kJ}$$

$$0,1 \text{ mol de NO} \cdot \frac{(-57,07) \text{ kJ}}{1 \text{ mol de NO}} = -5,707 \text{ kJ}$$

El signo negativo indica que es una reacción exotérmica, lo cual ratifica la condición del enunciado: cuánto calor se desprenderá.

También se puede resolver utilizando el **razonamiento proporcional**, teniendo en cuenta que el calor se desprende y que el signo es negativo:

$$\frac{\text{Si 1 mol de NO desprende 57,07 kJ}}{\text{desprenderán } x \text{ kJ}} = \frac{0,1 \text{ mol de NO}}{\text{desprenderán } x \text{ kJ}}$$

$$x = 5,707 \text{ kJ}$$

**Problema 2**

- a) La reacción ajustada es:



- b) Expresamos en moles los gramos de  $\text{PCl}_5$ . Tenemos, además, que  $M_{\text{PCl}_5} = 208,5 \text{ g/mol}$  y  $T = 250 + 273 = 523 \text{ K}$ .

Calculamos los moles de  $\text{PCl}_5$  iniciales:

$$\text{n.º de moles} = \frac{\text{n.º de gramos}}{M} = \frac{20,85 \text{ g}}{208,5 \text{ g/mol}} = 0,1 \text{ mol}$$

$V = 1 \text{ L}$	$\text{PCl}_5$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cl}_2(\text{g})$	+	$\text{PCl}_3(\text{g})$
$n_i$	0,1		–		–
$n_r$	$x$		–		–
$n_f$	–		$x$		$x$
$n_{\text{eq}}$	$0,1 - x$		$x$		$x$
$[\ ]_{\text{eq}}$	$\frac{0,1 - x}{1}$		$\frac{x}{1}$		$\frac{x}{1}$

A partir de la expresión de  $K_c$  se puede calcular  $x$ :

$$K_c = \frac{[\text{Cl}_2][\text{PCl}_3]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{x}{1} \cdot \frac{x}{1}}{\frac{0,1 - x}{1}} = \frac{x^2}{(0,1 - x)} = 0,044$$

$$x^2 = 0,044(1 - x) \Rightarrow x^2 + 0,044x - 0,044 = 0$$

Resolviendo la ecuación y tomando el valor con significado químico se obtiene que  $x = 0,0479 \text{ mol}$ .

$$[\text{PCl}_5] = \frac{0,1 - x}{1} = \frac{0,1 - 0,0479}{1} = 0,0521 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}_2] = \frac{x}{1} = \frac{0,0479}{1} = 0,0479 \text{ M}$$

$$[\text{PCl}_3] = \frac{x}{1} = \frac{0,0479}{1} = 0,0479 \text{ M}$$

Para calcular la presión en el interior del recipiente se calculan los moles totales en el equilibrio y se aplica la ley de los gases ideales:  $pV = nRT$ .

$$n_T = 0,1 - x + x + x = 0,1 + x = 0,1 + 0,0479 = 0,1479 \text{ mol}$$

O bien, sumando los moles calculados:

$$0,052 + 0,0479 + 0,0479 = 0,1479 \text{ mol}$$

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{0,1479 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \cdot 523 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 6,343 \text{ atm}$$

- c) La presión parcial del  $\text{Cl}_2$  se puede calcular a partir de los moles de este gas que existen en el equilibrio, aplicando la ley de gases ideales:

$$p = \frac{n_{\text{Cl}_2}RT}{V} = \frac{0,0479 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \cdot 523 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 2,054 \text{ atm}$$

También se puede calcular a partir de la fracción molar del  $\text{Cl}_2$  en el equilibrio:

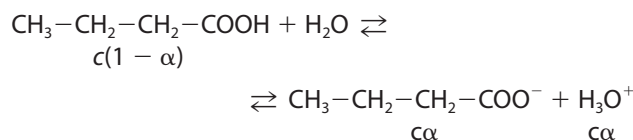
$$\chi_{\text{Cl}_2} = \frac{0,0479}{0,1479} = 0,3238$$

$$p_p(\text{Cl}_2) = 0,3238 \cdot 6,343 \text{ atm} = 2,054 \text{ atm}$$

**Opción B**

**Problema 1**

- a) Se trata de un ácido débil, pues el enunciado así lo indica y proporciona la  $K_a$ ; por tanto, tendremos el equilibrio de disociación:



$$K_a = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1 - \alpha)} = \frac{c\alpha^2}{(1 - \alpha)} \Rightarrow K_a = c\alpha^2$$

Pues  $K_a \approx 10^{-5}$  y se puede despreciar  $\alpha$  del denominador frente a 1.

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{1,5 \cdot 10^{-5}}{0,05}} = 0,0173$$

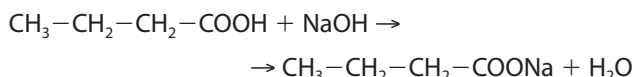
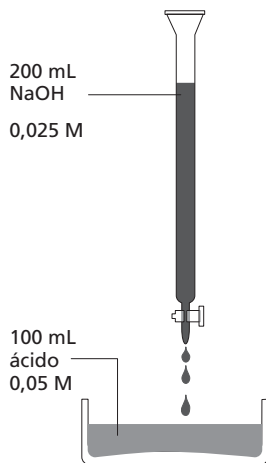
Está disociado un 1,73 %.

- b) Para calcular el pH de la disolución, primero tenemos que determinar la concentración de iones  $H_3O^+$ :

$$[H_3O^+] = c\alpha = 0,05 \text{ mol} \cdot 0,0173 = 8,65 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(8,65 \cdot 10^{-4}) = 3,063$$

- c) La reacción de neutralización que tiene lugar es:



Calculamos los moles de ácido que hay que neutralizar:

$$n = MV = 0,05 \text{ mol/L} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,005 \text{ mol}$$

Los moles de la base necesarios para la neutralización, según la estequiometría de la reacción, son 0,005 mol.

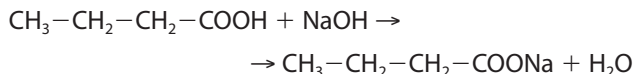
Calculamos, ahora, el volumen de NaOH donde se encuentran los 0,005 mol necesarios para la neutralización:

$$V = \frac{n}{M} = \frac{0,005 \text{ mol}}{0,025 \text{ mol/L}} = 0,2 \text{ L} = 200 \text{ mL de NaOH}$$

Se necesitan, por tanto, 200 mL de NaOH 0,025 M.

**Otra forma de realizar el problema**

Este apartado es un ejercicio de volumetría. La reacción de neutralización es:



Calculamos las concentraciones normales: tanto la valencia del ácido butanoico como la del NaOH son 1. Luego la normalidad de estos compuestos coincide con la molaridad ( $N = Mv$ ); así:

$$N_{NaOH} = 0,025 \text{ M} \cdot 1 = 0,025 \text{ N}$$

$$N_{CH_3-CH_2-CH_2-COOH} = 0,05 \text{ M} \cdot 1 = 0,05 \text{ N}$$

Al igualar los equivalentes químicos del ácido y de la base queda:

$$V_{\text{ácido}} N_{\text{ácido}} = V_{\text{base}} N_{\text{base}}$$

$$V_b = \frac{V_a N_a}{N_b} = \frac{100 \text{ mL} \cdot 0,05 \text{ N}}{0,025 \text{ N}} = 200 \text{ mL}$$

Luego se necesitan **200 mL de NaOH** para la neutralización de la disolución ácida.

**Problema 2**

- a) Teniendo en cuenta las leyes de Faraday se tiene que:

$$\frac{\text{Para depositar 1 Equivalente químico}}{\text{Se necesitan } 96\,485 \text{ C (1 faraday)}} =$$

$$= \frac{\text{para una masa } m}{\text{Se necesitarán } Q \text{ C}} \Rightarrow \frac{M/n}{96\,485} = \frac{m}{Q}$$

Considerando que:

$$I (A) = \frac{Q (C)}{t (s)} \Rightarrow Q = It$$

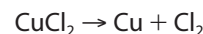
$$\frac{M/n}{96\,485} = \frac{m}{It} \Rightarrow M = \frac{mn96\,485}{It}$$

Sustituyendo los datos, tenemos que:

- Reacción de reducción:  $Cu^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cu^0$
- $n = \text{valencia} = 2$  ( $n^\circ$  de  $e^-$  intercambiados); masa depositada = 1,08 g;  $I = 5 \text{ A}$ ;  $t = 656 \text{ s}$

$$M = \frac{mn96\,485}{It} = \frac{1,08 \text{ g} \cdot 2 \cdot 96\,485 \text{ C}}{5 \text{ A} \cdot 656 \text{ s}} = 63,54 \text{ uma}$$

- b) El Cu que contiene la pieza metálica es atacado por el HCl y se forma un cloruro de cobre, el cúprico [cloruro de cobre(II)], cuya fórmula es  $CuCl_2$ , ya que el ion del enunciado es  $Cu^{2+}$ . En la electrolisis la descomposición de la sal es:



Y por cada mol de cobre depositado en el cátodo, también se deposita un mol de cloro en el ánodo.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1,08 \text{ g}}{63,54 \text{ g/mol}} = 0,0169 \approx 0,017 \text{ mol de Cu}$$

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{0,017 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \cdot 293 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 0,408 \text{ L}$$

Se obtienen 0,408 L medidos a 20 °C y 760 mmHg.

- c) Que no varíe el peso significa que durante los 25 min de electrolisis se ha depositado todo el Cu existente en la disolución, que a su vez procede de la pieza metálica; por ello, aplicando las leyes de Faraday, se puede calcular la masa de cobre existente en dicha pieza:

$$m = \frac{MIt}{n96\,485} = \frac{63,54 \text{ g/mol} \cdot 5 \text{ A} \cdot 1\,500 \text{ s}}{2 \cdot 96\,485 \text{ C}} = 2,47 \text{ g de Cu}$$

$$\% \text{ riqueza} = \frac{\text{masa de cobre}}{\text{masa de la pieza}} \cdot 100 = \frac{2,47 \text{ g}}{4,11 \text{ g}} \cdot 100 = 60,09 \%$$

También se puede resolver por proporciones:

$$\frac{\text{Si de } 4,11 \text{ g de la pieza}}{2,47 \text{ g son de Cu}} =$$

$$= \frac{\text{Para una masa de } 100 \text{ g de pieza}}{x \text{ g serán de Cu}}; x = 60,09 \%$$

La pieza contiene un 60,09 % de Cu.