

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Una pila consta de una semicelda que contiene una barra de plata sumergida en una disolución 1 M de Ag^+ y otra que contiene una barra de cinc sumergida en una disolución 1 M de Zn^{2+} . Ambas están unidas por un puente salino.

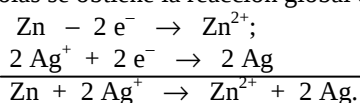
- Escribe las reacciones que tienen lugar en el cátodo, en el ánodo y la reacción global de la pila.
- Escribe la notación de la pila y calcula el potencial estándar.
- Dibuja un esquema identificando cada uno de los elementos de la pila y la dirección del flujo de electrones. ¿Cuál es el objetivo del puente salino?

Solución:

a) Ánodo (oxidación): $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$;

Cátodo (reducción): $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$;

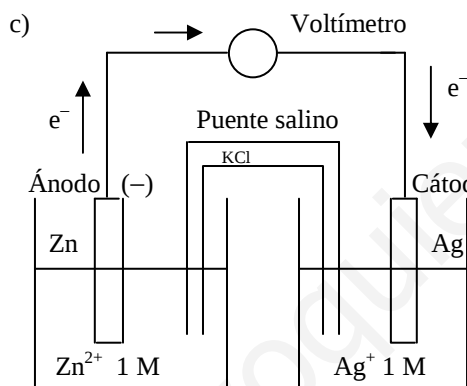
Multiplicando la semirreacción del cátodo por 2 para igualar los electrones intercambiados y sumándolas se obtiene la reacción global de la pila ajustada:



b) La notación de la pila es: $(-) \text{Zn (s)} \mid \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) 1 \text{ M} \mid \text{Ag}^+ (\text{aq}) 1 \text{ M} \mid \text{Ag (s)} (+)$

El potencial estándar de la pila se obtiene de la expresión:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} = 0,80 \text{ V} - (-0,76) \text{ V} = 1,56 \text{ V}.$$



El objetivo del puente salino es cerrar el circuito y mantener constante la neutralidad eléctrica de las disoluciones. Esto lo consigue desplazando los iones positivos a la disolución catódica y los negativos a la anódica.

CUESTIÓN 2.- Describe justificando la respuesta, todas las condiciones que estime oportunas para obtener un óptimo rendimiento en la formación de óxido nítrico, NO, por oxidación del amoníaco:



Solución:

La formación de NO se favorece en las siguientes condiciones:

1ª.- Disminuyendo la temperatura, pues al enfriar el sistema evoluciona en el sentido en el que se desprende calor, en el sentido exotérmico, y al ser la reacción tal cuál está escrita exotérmica, la bajada de temperatura favorece la formación de NO.

2ª.- La disminución de la presión provoca un aumento del volumen, y para reducir la alteración producida, aumento de la concentración molar de los gases, el sistema hace reaccionar NH_3 y O_2 para formar NO y H_2O y disminuir así la concentración molar de los gases hasta restablecer el equilibrio. Es decir, el equilibrio se desplaza hacia la derecha produciendo más cantidad de NO.

Otra forma sería: ante el aumento del volumen del reactor, el sistema evoluciona en el sentido en el que se produce un incremento en el número de moles, hacia la derecha para formar más cantidad de NO.

3ª.- Si se retira parte del NO producido, su disminución de concentración hace que el sistema evolucione, para recuperar el equilibrio, consumiendo más NH_3 y O_2 , favoreciéndose de esta manera la producción de NO.

PROBLEMA 1.- a) Calcula la concentración de una disolución de HCN cuya constante K_a tiene el valor de $5 \cdot 10^{-10}$ y su grado de disociación es $\alpha = 0,02$ (2 %).
b) ¿Qué pH tendría una disolución de dicho ácido con una concentración 10^{-3} M?

$$\begin{array}{l} \text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CN}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \\ \text{Concentración en el equilibrio:} \quad \begin{array}{ccc} \text{C}_o \cdot (1 - 0,02) & 0,02 \cdot \text{C}_o & 0,02 \cdot \text{C}_o \\ 0,98 \cdot \text{C}_o & 0,02 \cdot \text{C}_o & 0,02 \cdot \text{C}_o \end{array} \end{array}$$
$$K_a = \frac{[CN^-] \cdot [H_3O^+]}{[HCN]} \Rightarrow 5 \cdot 10^{-10} = \frac{0,02^2 \cdot C_o}{0,98 \cdot C_o} \Rightarrow C_o = \frac{5 \cdot 10^{-10} \cdot 0,98}{0,02^2} = 1,23 \cdot 10^{-6} \text{ M.}$$
$$\text{Concentración en el equilibrio:} \quad 10^{-3} \cdot (1 - \alpha) \quad \text{HCN} + \quad \text{H}_2\text{O} \rightarrow \quad \text{CN}^- + \quad \text{H}_3\text{O}^+ \\ 10^{-3} \cdot \alpha \quad 10^{-3} \cdot \alpha \quad 10^{-3} \cdot \alpha$$
$$K_a = \frac{[CN^-] \cdot [H_3O^+]}{[HCN]} \Rightarrow 5 \cdot 10^{-10} = \frac{(10^{-3})^2 \cdot \alpha^2}{10^{-3} \cdot (1-\alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-10}}{10^{-3}}} = 7,1 \cdot 10^{-4}.$$

El pH de la disolución es: $\text{pH} = -\log 7,1 \cdot 10^{-7} = 7 - \log 7,1 = 7 - 0,85 = 6,15$.

OPCIÓN B

b) Señala, justificando la respuesta, cuál tendrá mayor afinidad electrónica y cuál menor energía de ionización.

Al encontrarse los tres elementos situados en el mismo período, el de mayor afinidad electrónica es el que se encuentra más a la derecha, el C. Por el contrario, el de menor energía de ionización es el que se encuentra localizado más a la izquierda, el A.

b) Se dan las siguientes especies: CO_3^{2-} y CH_3COOH . Clasifícalas como ácidos o bases de Brönsted y Lowry, escribiendo las ecuaciones químicas correspondientes e indicando el carácter ácido o básico de las especies que intervienen en cada caso.

Solución:

a) NH_4Cl . En ésta sal, completamente disociada en disolución acuosa, el ión Cl^- , base conjugada extremadamente débil del ácido muy fuerte HCl , no sufre hidrólisis con el agua, mientras que el ión NH_4^+ , ácido conjugado relativamente fuerte de la base NH_3 , experimenta hidrólisis con el agua según el equilibrio: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$, provocando un incremento de la concentración de iones oxonio, lo que da un carácter ácido a la disolución resultante.

En la sal CH_3COONa , también completamente disociada en disolución acuosa, el ión Na^+ , ácido conjugado extremadamente débil de la base muy fuerte NaOH , no sufre hidrólisis con el agua, mientras que el ión CH_3COO^- , base conjugada medianamente fuerte del ácido débil CH_3COOH , sufre hidrólisis con el agua según el equilibrio: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$, y por producirse un aumento de la concentración de iones oxidrilo, la disolución presenta un carácter básico.

b) Según Brönsted y Lowry, ácido es toda especie química, que en disolución, es capaz de ceder un protón a otra especie, y base la que es capaz de aceptarlo.

CO_3^{2-} . Este ión carente de protones, se comporta en disolución acuosa como una base al aceptar protones. El equilibrio iónico que se establece es: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$.
base1 ácido2 ácido1 base2

El CH_3COOH posee un protón que es capaz de ceder comportándose como ácido. El equilibrio que se establece en agua es: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.
ácido1 base2 base1 ácido2

PROBLEMA 2.- Ajusta por el método del ión-electrón la reacción:

$\text{HNO}_3 + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$, indicando, de forma justificada, las semirreacciones de oxidación y reducción, cuál es la especie oxidante y cuál la reductora.

¿Qué volumen de NO , medido a 1 atm de presión y a 273 K, se desprenderá si se oxidan 3 g de Cu metálico?

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $A_r(\text{Cu}) = 63,5 \text{ u}$.

Solución:

$M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) Las semirreacciones iónicas que tienen lugar son:

Semirreacción de oxidación en la que el cobre metal de número de oxidación 0, pasa a ión cobre

(II) con número de oxidación + 2: $\text{Cu} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$;

Semirreacción de reducción por pasar el número de oxidación del nitrógeno del ácido nítrico de + 6 a + 2 en el óxido de nitrógeno (II): $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$.

El Cu al oxidarse y provocar la reducción del HNO_3 actúa como reductor, mientras que el HNO_3 al reducirse oxidando al Cu actúa como oxidante.

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3, la de reducción por 2 y sumándolas se eliminan los electrones, quedando la ecuación iónica ajustada:

$3\text{Cu} - 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{Cu}$;

$2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$.

$3\text{Cu} + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Cu} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$. Teniendo en cuenta que los 8 protones corresponden al ácido nítrico, llevando los coeficientes obtenidos a la ecuación molecular, queda ésta ajustada: $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$.

b) Primero se calculan los moles de Cu que reaccionan, y de la estequiometría de la reacción, los moles de NO que se desprenden, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales proporciona el volumen de NO que se obtiene:

$3 \text{ g-Cu} \cdot \frac{1 \text{ mol-Cu}}{63,5 \text{ g-Cu}} \cdot \frac{2 \text{ moles NO}}{3 \text{ moles-Cu}} = 0,0315 \text{ moles de NO}$, que ocupan un volumen:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,0315 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 0,71 \text{ L}.$$

Resultado: b) 0,71 L de NO.