

## OPCIÓN A

**PROBLEMA 1.-** En un matraz de 5 L se introducen 0,2 moles de  $\text{PCl}_5$  (g), se calienta hasta  $300\text{ }^\circ\text{C}$  y se establece el equilibrio:  $\text{PCl}_5$  (g)  $\rightleftharpoons$   $\text{PCl}_3$  (g) +  $\text{Cl}_2$  (g). La presión en el interior del matraz cuando se alcanza el equilibrio es de 3,5 atm. Calcula:

- La concentración de cada sustancia en el equilibrio.
- El grado de disociación.

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

Solución:

a) Llamando "x" a los moles que se descomponen de  $\text{PCl}_5$ , los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:



El número total de moles en el equilibrio es:  $n_t = 0,2 - x + x + x = 0,2 + x$ , que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales permite calcular x:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \Rightarrow x = \frac{3,5\text{ atm} \cdot 5\text{ L}}{0,082\text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 573\text{ K}} - 0,2 = 0,17\text{ moles}.$$

Luego, los moles de cada especie en el equilibrio son:  $0,2 - 0,17 = 0,03$  moles  $\text{PCl}_5$ ; 0,17 moles  $\text{PCl}_3$  y 0,17 moles  $\text{Cl}_2$ , a los que corresponden la concentración:  $[\text{PCl}_5] = \frac{\text{moles}}{V} = \frac{0,03\text{ moles}}{5\text{ L}} = 0,006\text{ M}$ ;

$$[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = \frac{\text{moles}}{V} = \frac{0,17\text{ moles}}{5\text{ L}} = 0,034\text{ M}.$$

b) El grado de disociación  $\alpha$  se obtiene dividiendo los moles de  $\text{PCl}_5$  entre los iniciales y multiplicando por 100 para expresarlo en tanto por ciento:  $\alpha = \frac{0,03\text{ moles}}{0,2\text{ moles}} \cdot 100 = 15\%$ .

**Resultado:** a)  $[\text{PCl}_5] = 0,006\text{ M}$ ;  $[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,034\text{ M}$ ; b)  $\alpha = 15\%$ .

**PROBLEMA 2.-** Dada la siguiente reacción de formación de acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) a partir del carburo de calcio ( $\text{CaC}_2$ ):  $\text{CaC}_2$  (s) +  $2\text{H}_2\text{O}$  (l)  $\rightarrow$   $\text{Ca(OH)}_2$  (s) +  $\text{C}_2\text{H}_2$  (g).

- Calcula la variación de entalpía estándar de la reacción.
- La entalpía estándar de combustión del acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ).
- ¿Qué calor se desprende en la combustión de 100 litros de acetileno, medidos a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y 1 atm.?

**DATOS:**  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CaC}_2$ ) = - 59  $\text{kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) = 227  $\text{kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) = - 285,8  $\text{kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ$  [ $\text{Ca(OH)}_2$ ] = - 986  $\text{kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CO}_2$ ) = - 393,5  $\text{kJ mol}^{-1}$ ;  $R = 0,082\text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Solución:

a) La variación de entalpía de la reacción se determina por la expresión:

$$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = \Delta H_f^\circ [\text{Ca(OH)}_2 \text{ (s)}] + \Delta H_f^\circ [\text{C}_2\text{H}_2 \text{ (g)}] - \Delta H_f^\circ [\text{CaC}_2 \text{ (s)}] - \Delta H_f^\circ [2\text{H}_2\text{O} \text{ (l)}] = [-986 + 227]\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - [-59 + (-285,8)]\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -414,2\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

El signo menos que precede al valor indica que el calor es desprendido, y por ello, la reacción es exotérmica.

b) La reacción de combustión del acetileno es:  $\text{C}_2\text{H}_2$  (g) +  $\frac{5}{2}\text{O}_2$  (g)  $\rightarrow$   $2\text{CO}_2$  (g) +  $\text{H}_2\text{O}$  (g)

La variación de entalpía de la reacción de combustión del acetileno se calcula, a partir de las entalpías de formación de las sustancias que en ella intervienen, según la expresión:

$$\Delta H_c^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = 2 \cdot \Delta H_f^\circ [\text{CO}_2 \text{ (g)}] + \Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O} \text{ (g)}] - \Delta H_f^\circ [\text{C}_2\text{H}_2 \text{ (g)}] = -2 \cdot 393,5\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 285,8\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 227\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1.299,8\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

El signo menos del valor indica que el calor es desprendido.

c) Lo moles que corresponden a los 100 L de acetileno en condiciones normales son:  
 $\frac{100\text{ L}}{22,4\text{ L}} = 4,46$  moles, que multiplicados por la relación calor desprendido-mol, proporciona el calor que se desprende en la combustión:  $4,46\text{ moles} \cdot \frac{-1.299,8\text{ KJ}}{1\text{ mol}} = -5.797,11\text{ kJ}$ .

**Resultado:** a)  $\Delta H_r^\circ = -414,2\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; b)  $\Delta H_c^\circ = -1.299,8\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; c)  $-5.797,11\text{ kJ}$ .

**CUESTIÓN 3.- Construimos una pila voltaica utilizando como electrodos el Zn y la Ag.**

- Indica cuál será el ánodo y cuál será el cátodo.
- Escribe las reacciones que tienen lugar en cada semicelda y la reacción global.
- Calcula el potencial (f.e.m.) de la pila.
- Escribe la notación de la pila, indicando un compuesto para el puente salino.

**DATOS:**  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80\text{ V}$ .

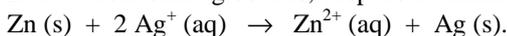
Solución:

a) El ánodo es una lámina de cinc metálico introducida en una disolución acuosa de una sal soluble de  $\text{Zn}^{2+}$ , mientras que el cátodo es una lámina metálica de plata introducida en una disolución de una sal soluble de  $\text{Ag}^+$ .

b) En el ánodo se produce la semirreacción de oxidación:  $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ .

En el cátodo se produce la semirreacción de reducción:  $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ .

La reacción iónica global es, después de eliminar los electrones compartidos:



c) El potencial de la pila se determina de la expresión:  $E_p^\circ = E_{\text{cát}}^\circ - E_{\text{án}}^\circ = 0,80\text{ V} - (-0,76)\text{ V} = 1,56\text{ V}$ .

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

## OPCIÓN B

**CUESTIÓN 2.- Responde justificando las respuestas a las siguientes cuestiones:**

a) ¿Cuál de las siguientes especies: *ión hidrogeno sulfato, ión nitrito, hidróxido sódico, tendrá carácter anfótero?*

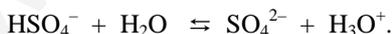
b) Escribe la expresión del producto de solubilidad para el carbonato de plata.

c) Se procede a montar una pila cuya notación es:  $\text{Cd(s)}/\text{Cd}^{2+}(\text{ac}) \parallel \text{Ag}^+(\text{ac})/\text{Ag(s)}$ , ¿funcionará como una pila galvánica?

**DATOS:**  $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,401\text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,800\text{ V}$ .

Solución:

a) El ión hidrógeno sulfato posee un protón capaz de cederlo a otra especie química, por lo que, en disolución proporciona un carácter ácido. Su equilibrio de ionización es:



El ión nitrito, base conjugada del ácido débil nítrico, sufre hidrólisis en disolución acuosa con formación de iones hidróxidos, por lo que proporciona un carácter básico. Su equilibrio de ionización es:



El hidróxido sódico se ioniza en disolución con formación de iones hidróxido, presentando carácter básico. Su equilibrio de ionización es:  $\text{NaOH (aq)} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ .

b) El equilibrio de disociación de la sal  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  es:  $\text{Ag}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 2\text{Ag}^+$ .

De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la sal en disolución es  $S$  moles  $\cdot \text{L}^{-1}$ , la de los iones  $\text{CO}_3^{2-}$  es  $S$ , y la de los iones  $\text{Ag}^+$  es  $2 \cdot S$ . Luego, el producto de solubilidad es:  $K_{ps} = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{Ag}^+]^2 = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3$ .

c) La pila funcionara por presentar como ánodo al par con potencial estándar de reducción más negativo o menos positivo, en el que se produce la oxidación, y como cátodo el par con potencial estándar de reducción más positivo o menos negativo, en el que se produce la reducción.

Las semirreacciones son: ánodo (oxidación):  $\text{Cd} - 2 e^- \rightarrow \text{Cd}^{2+}$ ;

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

El potencial de la pila es:  $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,80 \text{ V} - (-0,401) \text{ V} = 1,201 \text{ V}$ , que por ser positivo indica que la reacción es espontánea. La pila funciona.

**PROBLEMA 1.- El ácido fórmico (H-COOH) es un compuesto elaborado por las hormigas como sistema defensivo. También es el responsable del picor de las ortigas. Si sabemos que dicho ácido tiene una constante de disociación cuyo valor es:  $K_a = 2,0 \cdot 10^{-4}$  y que se ha preparado una disolución 0,10 M de ácido fórmico, calcula: H-COOH (ac) + H<sub>2</sub>O (l)  $\rightleftharpoons$  H-COO<sup>-</sup> (ac) + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (ac)**

a) El grado de disociación del ácido fórmico.

b) El pH de la disolución resultante.

Solución:

a) Si el grado de disociación es  $\alpha$ , tanto por uno de moles disociados, las concentraciones al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:

	$\text{H} - \text{COOH} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	$\rightleftharpoons$	$\text{H} - \text{COO}^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$
Concentraciones iniciales:	0,1		0                      0
Concentraciones en el equilibrio:	$0,1 \cdot (1 - \alpha)$		$0,1 \cdot \alpha$ $0,1 \cdot \alpha$

Sustituyendo estas concentraciones en la constante de acidez del ácido:

$$K_a = \frac{[\text{H} - \text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H} - \text{COOH}]} \Rightarrow 2 \cdot 10^{-4} = \frac{0,1^2 \cdot \alpha^2}{0,1 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow 0,1 \cdot \alpha^2 + 2 \cdot 10^{-4} \cdot \alpha - 2 \cdot 10^{-5} = 0, \text{ que}$$

resuelta da para  $\alpha$  dos soluciones, una negativo que carece de sentido, y otra de valor:  $\alpha = 0,0132$ , que expresado en tanto por ciento es  $\alpha = 1,32 \%$ .

b) El pH de la disolución se halla calculando el menos logaritmo de la concentración de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log [1,32 \cdot 10^{-3}] = 3 - 0,12 = 2,88.$$

**Resultado:  $\alpha = 1,32 \%$ ; b) pH = 2,88.**

**PROBLEMA 2.- El aluminio es un agente eficiente para la reducción de óxidos metálicos. Un ejemplo de ello es la reducción del óxido de hierro (III), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a hierro metálico según la reacción: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s) + 2 Al (s)  $\rightarrow$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s) + 2 Fe (s). Calcula:**

a) La variación de entalpía estándar de esta reacción.

b) El calor desprendido en la reducción de 100 g de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

c) La variación de energía libre de Gibbs a 298 K. ¿Es espontánea la reacción a esa temperatura?

DATOS:  $\Delta H_f^\circ [\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s})] = -821,37 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ [\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s})] = -1668,24 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $S^\circ [\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s})] = 90 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $S^\circ [\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s})] = 51 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $S^\circ [\text{Al} (\text{s})] = 28,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $S^\circ [\text{Fe} (\text{s})] = 27,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $A_r (\text{Fe}) = 55,85 \text{ u}$ ;  $A_r (\text{O}) = 16 \text{ u}$ .

Solución

a) La variación de entalpía de la reacción se determina por la expresión:

$$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = \Delta H_f^\circ [\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s})] - \Delta H_f^\circ [\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s})] = -1668,24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 821,37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -846,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

El signo menos que precede al valor indica que el calor es desprendido, y por ello, la reacción es exotérmica.

b) La estequiometría de la reacción indica que por cada mol de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducido se desprenden 846,87 kJ, luego, pasando los gramos a moles y multiplicando por la relación calor desprendido-mol, se

$$\text{obtiene el calor de la reducción de los 100 g: } 100 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{159,7 \text{ g Fe}_2\text{O}_3} \cdot \frac{-846,87 \text{ kJ}}{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3} = -530,29 \text{ kJ}.$$

c) Al pasarse en la reacción de 3 moles de sustancias sólidas a 3 moles de sustancias también sólidas, no se produce desorden molecular y, por consiguiente, la variación de entropía es cero. Luego, al ser la variación de energía libre de Gibbs  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ , queda la variación de energía libre con el valor de la variación de entalpía, es decir,  $\Delta G = \Delta H = -846,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , que al ser negativa indica que la reacción es espontánea.

**Resultado: a)  $\Delta H_r^\circ = -846,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; b)  $-530,29 \text{ kJ}$ ; c) Es espontánea.**

www.yoquieroaprobar.es