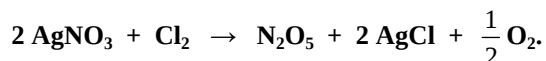


OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Dada la siguiente reacción química:



- Dí que reactivo es el oxidante y plantea la semirreacción de reducción.
- Calcula los moles de N_2O_5 que se obtienen a partir de 20 g de AgNO_3 .
- Calcula el volumen de oxígeno que se obtiene al hacer la reacción del apartado b) a 20 °C y 620 mm Hg.

Solución:

a) Oxidante es la especie química que provoca la oxidación de otra reduciéndose ella. En la reacción propuesta, el cloro molecular es el oxidante al variar el número de oxidación del oxígeno desde -2, AgNO_3 , hasta 0, O_2 , pasando el suyo desde 0, Cl_2 , a -1, AgCl .

La semirreacción de reducción es: $\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$.

b) La estequiometría de la reacción indica que 2 moles de AgNO_3 producen 1 mol de N_2O_5 , por con los 20 g de AgNO_3 se obtendrán: $20 \text{ g AgNO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol AgNO}_3}{170 \text{ g AgNO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol N}_2\text{O}_5}{2 \text{ moles AgNO}_3} = 0,059 \text{ moles N}_2\text{O}_5$.

c) Se determinan los moles de oxígeno como en el apartado anterior, y de la ecuación de estado de los gases ideales de obtiene el volumen que se desprende.

$$20 \text{ g AgNO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol AgNO}_3}{170 \text{ g AgNO}_3} \cdot \frac{0,5 \text{ moles O}_2}{2 \text{ moles AgNO}_3} = 0,03 \text{ moles de O}_2, \text{ que llevados a la ecuación de}$$

estado de los gases ideales, una vez despejado el volumen, y operando:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,03 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{620 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} = 0,88 \text{ L}.$$

Resultado: b) 0,059 moles N_2O_5 ; c) 0,88 L O_2 .

CUESTIÓN 1.- Explica razonadamente las siguientes cuestiones:

- Se sabe que la reacción $\text{A (s)} + \text{B (s)} \rightarrow \text{C (g)}$ es espontánea. Si en esta reacción ΔS es positivo ¿puede deducirse que ΔH debe ser negativo?
- ¿Puede ser espontánea una reacción endotérmica? ¿Qué condiciones deben cumplirse para ello?
- Una determinada reacción es exotérmica y espontánea si se realiza a 25 °C y presión atmosférica. ¿Qué puede decirse acerca de los valores de ΔH y ΔG ?

Solución:

a) Una reacción es espontánea cuando su variación de energía libre de Gibbs es negativa, $\Delta G < 0$, siendo $\Delta G < \Delta H - T \cdot \Delta S$. Luego, si $\Delta S > 0$, para que la reacción sea espontánea, $\Delta G < 0$, ha de ser $\Delta H < 0$, o si $\Delta H > 0$, la temperatura de la reacción ha de ser elevada para que el valor absoluto del producto de la temperatura por la variación de entropía sea mayor que el valor absoluto de la variación de entalpía, es decir, $|T \cdot \Delta S| > |\Delta H|$ y se cumpla que $\Delta G < 0$, condición de espontaneidad.

b) Una reacción endotérmica, $\Delta H > 0$, puede ser espontánea si $\Delta S > 0$ y las condiciones en las que se produce hace que el valor absoluto del producto de la temperatura por la variación de entropía sea superior al valor absoluto de la variación de entalpía, es decir, $|T \cdot \Delta S| > |\Delta H|$, lo cual ocurre a temperatura elevada y hace que $\Delta G < 0$.

c) Si una reacción es espontánea en condiciones normales, ello indica que la reacción es exotérmica, $\Delta H < 0$, y se produce un aumento del desorden molecular, $\Delta S > 0$, pues en estas condiciones se cumple, para cualquier temperatura, que $\Delta G < 0$.

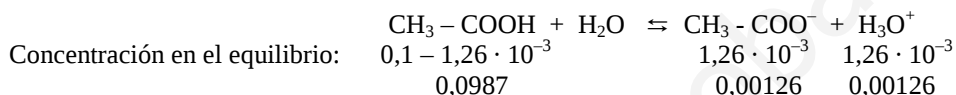
PROBLEMA 2.- Se dispone de dos frascos, sin etiquetar, con disoluciones 0,1 molar de ácido sulfúrico y 0,1 M de ácido acético. Se mide su acidez, resultando que el frasco A tiene pH = 2,9, y el frasco B, pH = 0,7.

- Explica que frasco corresponde a cada uno de los ácidos.
- Calcula la constante de acidez del ácido acético.
- Se toman 50 mL del frasco de ácido acético y se diluyen en un matraz aforado hasta 100 mL añadiendo agua. Calcula el pH de la disolución resultante.

Solución:

a) El ácido sulfúrico es mucho más fuerte que el ácido acético, incluso en su segunda ionización, por lo que, su pH ha de ser siempre menor. Luego, de los resultados que aparecen se deduce que el frasco A, de mayor pH, corresponde al ácido acético, mientras que el frasco B, de menor pH, es el del ácido sulfúrico.

b) Al ser el pH de la disolución acuosa de ácido acético 2,9, ello indica que la concentración de iones oxonios en el equilibrio es $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,9} = 10^{0,1} \cdot 10^{-3} = 1,26 \cdot 10^{-3}$ M, y la concentración de cada una de las especies en el equilibrio es:

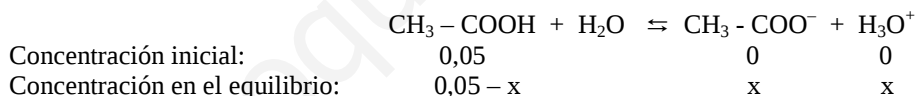


y sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de acidez del ácido acético se tiene:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{0,00126^2}{0,0987} = 1,6 \cdot 10^{-5}.$$

c) Los moles de ácido acético que se encuentran disueltos en los 50 mL de disolución del frasco A son: $n = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,005 \text{ moles}$, que al disolverlos con agua destilada hasta los 100 mL, proporciona a la nueva disolución la concentración: $M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,005 \text{ moles}}{0,1 \text{ L}} = 0,05 \text{ M}$, y

siendo “x” los moles de ácido que se disocian, la concentración de cada especie al inicio y en el equilibrio es:



que llevadas a la constante de acidez del ácido y resolviendo la ecuación de segundo grado que aparece, se determina el valor de “x”:

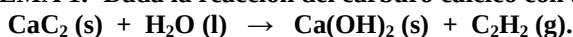
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow 1,6 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,05 - x} \Rightarrow x^2 + 1,6 \cdot 10^{-5} \cdot x - 8 \cdot 10^{-7} = 0, \quad \text{que}$$

produce los valores “ x_1 ” = imposible por ser negativo, y “ x_2 ” = 0,00177 M, que es la concentración de iones oxonios en la disolución, por lo que el pH de la misma es: $\text{pH} = -\log 0,00177 = 2,75$.

Resultado: a) A = acético; B = sulfúrico; b) $K_a = 1,6 \cdot 10^{-5}$; c) pH = 2,75.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- Dada la reacción del carburo cálcico con agua:



- Calcula su variación de entalpía estándar.
- ¿Qué calor se desprende en la combustión de 100 dm³ de acetileno, C₂H₂, medidos a 25 °C y 1 atm?

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

Solución:

a) La reacción ajustada es: $\text{CaC}_2 (\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 (\text{s}) + \text{C}_2\text{H}_2 (\text{g}).$

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

$$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = \Delta H_f^\circ [\text{Ca(OH)}_2 (\text{s})] + \Delta H_f^\circ [\text{C}_2\text{H}_2 (\text{g})] - \Delta H_f^\circ [\text{CaC}_2 (\text{s})] - 2 \cdot \Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O} (\text{l})] = -986,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 227,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 59,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 2 \cdot 285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -128,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

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

y su entalpía estándar, teniendo presente que la entalpía de los elementos simples es cero, es:

$$\Delta H_c^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = 2 \cdot \Delta H_f^\circ [\text{CO}_2 (\text{g})] + \Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O} (\text{l})] - \Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_2) = 2 \cdot (-393,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 227,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1.299,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \text{ Luego, determinando los moles de acetileno contenidos en los 100 L, en condiciones normales, se determina fácilmente el calor que se desprende en la combustión.}$$

Los moles de acetileno son $100 \text{ L} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{22,4 \text{ L}} = 4,464 \text{ moles}$, a cuya combustión corresponde los kJ:

$$4,464 \text{ moles } \text{C}_2\text{H}_2 \cdot \frac{-1.299,4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_2} = -5.800,5 \text{ kJ. (El signo menos indica calor desprendido).}$$

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ = -128,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $Q = -5.800,5 \text{ kJ}$.

PROBLEMA 2.- Se dispone de dos baños electrolíticos independientes, uno con una disolución de iones Au^{3+} y otro con una disolución de iones Ag^+ .

- Indica las reacciones que ocurren si se hace pasar una corriente eléctrica por dichos baños.
- Calcula los moles de oro y plata que se depositarán si se pasa, por cada baño, una corriente de 5 amperios durante 193 minutos.

Solución:

a) El paso de la corriente eléctrica por cada baño produce la reacción:



b) La masa de oro y plata que se deposita en cada baño se determina por la expresión:

$$m(\text{Au}) = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{197 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 5 \text{ C} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 193 \cdot 60 \text{ s}}{3 \cdot 96.490 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 39,4 \text{ g}$$

$$m(\text{Ag}) = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 5 \text{ C} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 193 \cdot 60 \text{ s}}{1 \cdot 96.490 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 64,8 \text{ g}.$$

Los moles que corresponden a los gramos de oro y plata depositados son:

$$39,4 \text{ g Au} \cdot \frac{1 \text{ mol Au}}{197 \text{ g Au}} = 0,2 \text{ moles de oro}; \quad 64,8 \text{ g Ag} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{108 \text{ g Ag}} = 0,6 \text{ moles de plata}.$$

Resultado: b) 0,2 moles Au y 0,6 moles Ag.

PROBLEMA 3.- Contesta a las siguientes cuestiones:

- Calcula los gramos de sulfato de sodio, Na_2SO_4 , que se necesitan para preparar 100 mL de una disolución 0,01 M. Indica el material que se utilizaría y describe las operaciones a realizar en el laboratorio para preparar dicha disolución.
- Justifica si se producirá precipitado cuando se mezclan 80 mL de una disolución 0,01 M de sulfato de sodio, Na_2SO_4 , con 120 mL de otra disolución 0,02 M de nitrato de bario, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Los volúmenes son aditivos.

DATOS: $K_{ps} (\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Solución:

a) Los moles de sulfato sódico contenidos en 100 mL de disolución acuosa 0,01 M son:

$n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = M \cdot V = 0,01 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,001 \text{ moles}$, a los que corresponden la masa:

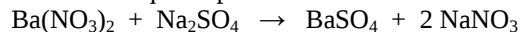
$$0,001 \text{ moles} \cdot \frac{142 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,142 \text{ g.}$$

b) Los moles de cada una de las sustancias que se mezclan son:

$$\text{moles}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = M \cdot V = 0,01 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,08 \text{ L} = 0,0008 \text{ moles};$$

$$\text{moles}[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = M \cdot V = 0,02 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,120 \text{ L} = 0,0024 \text{ moles};$$

La reacción que se produce al mezclar las disoluciones es:



El equilibrio de ionización del compuesto poco soluble es: $\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$.

En la disolución de la mezcla hay 0,0024 moles de Ba^{2+} y 0,0008 moles de SO_4^{2-} , siendo la

$$\text{concentración de ambos iones: } [\text{Ba}^{2+}] = \frac{0,0024 \text{ moles}}{0,2 \text{ L}} = 0,012 \text{ M}; \quad [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{0,0008 \text{ moles}}{0,2 \text{ L}} = 0,004 \text{ M}$$

Aplicando la expresión del producto de solubilidad con los valores obtenidos anteriormente, se tiene que: $K_{\text{ps}} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 0,012 \text{ M} \cdot 0,004 \text{ M} = 4,8 \cdot 10^{-5}$, que por ser bastante superior al valor del producto de solubilidad del compuesto indica que se produce precipitado.

Resultado: a) 0,142 g; b) Hay precipitado.