UNIVERSIDADES PÚBLICAS DE LA COMUNIDAD DE MADRID

PRUEBA DE ACCESO A LAS ENSEÑANZAS UNIVERSITARIAS OFICIALES DE GRADO

Septiembre 2011

MATERIA: QUÍMICA

INSTRUCCIONES GENERALES Y VALORACIÓN

La prueba consta de dos opciones, A y B, Y el alumno deberá escoger una de las opciones y resolver las cinco preguntas planteadas en ella, sin que pueda elegir preguntas de diferentes opciones. Cada pregunta puntuará sobre un máximo de dos puntos. No se contestará ninguna pregunta en este impreso.

TIEMPO: una hora y treinta minutos

OPCIÓN A

Pregunta lA.- Para los elementos A, B, C y D, de números atómicos 3, 10, 20 y 35, respectivamente:

- **a)** Escriba la configuración electrónica de cada uno de ellos.
- **b)** Indique su situación en la tabla periódica (periodo y grupo).
- **c)** Justifique si los siguientes números cuantiaos pueden corresponder a los electrones mas externos de alguno de ellos, indicando a cual: (2, 1, 0, +1/2); (3, 0, 1, +1/2); (3, 2, 1, +1/2); (4, 1, 1, +1/2).
- **d)** Justifique cual de estos elementos tiene la menor reactividad química.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

a.
- Z = 3: $1s^2\ 2s^1 \equiv$ Litio (Li)
- Z = 10: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6 \equiv$ Neón (Ne)
- Z = 20: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2 \equiv$ Calcio (Ca)
- Z = 35: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^5 \equiv$ Bromo (Br)

b.
- Z = 3 (Litio). 2º Periodo, grupo 1 (Metales alcalinos).
- Z = 10 (Neón) 2º Periodo, grupo 18 (Gases nobles)
- Z = 20 (Calcio) 4º Periodo, grupo 2 (Metales alcalinoterreos)
- Z = 35 (Bromo) 4º Periodo, grupo 17 (Halógenos)

c.
- (2, 1, 0, +1/2) Subnivel 2p, puede corresponder a los electrones externos del Neón
- (3, 0, 1, +1/2) Subnivel 3s, no corresponde a ninguno de los elementos.
- (3, 2, 1, +1/2) Subnivel 3d, no corresponde a ninguno de los elementos.
- (4, 1, 1, +1/2) Subnivel 4p, puede corresponder a los electrones externos del Bromo.

d. El gas noble es el que menos tendencia tiene a reaccionar debido a que ya tiene completa la capa de valencia, y por tanto no tiene tendencia ni a ganar ni a perder electrones.

Pregunta 2A.- Las siguientes afirmaciones son todas falsas. Reescríbalas para que sean correctas, justificando los cambios realizados:

- **a)** Una disolución acuosa 0,01 M de acido nítrico tiene pH = 4.
- **b)** Un acido muy débil ($Ka < 10^{-8}$) en disolución acuosa da lugar a un pH ligeramente superior a 7.
- **c)** El valor de la constante de basicidad de la piridina ($K_b = 1{,}6\times10^{-9}$) es 4 veces el de la anilina ($K_b = 4\times10^{-10}$) y, a igualdad de concentraciones, su grado de disociación es 4 veces mayor.
- **d)** Para aumentar una unidad el pH de una disolución acuosa de NaOH es necesario duplicar su concentración.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

a. El ácido nítrico es un ácido fuerte, se disocia totalmente, y la concentración de protones coincide con la concentración inicial del ácido.

$$[H_3O^+] = [HNO_3] = 0{,}01M\ ;\ pH = -\log[H_3O^+] = -\log(0{,}01) = 2$$

Si la concentración de un ácido fuerte es 10^{-2} M, el pH de la disolución será 2.

b. Un ácido por muy débil que sea siempre da un pH inferior a 7. Si la concentración de protones procedentes de la disociación del ácido es inferior a 10^{-7}, habrá que sumar la concentración de protones procedentes de la autoionización del agua (10^{-7}), obteniendo una concentración de protones mayor que 10^{-7} y un pH menor que 7.

c. Para ácidos y bases extremadamente débiles ($K_i < 10^{-8}$) y en concentraciones no muy diluidas, el grado de disociación se puede relacionar con la constante de ionización por la expresión:

$$K_i = c_o\alpha^2$$

Piridina $\equiv C_5H_5N$ Anilina $\equiv C_6H_5NH_2$

$$K_b(C_5H_5N) = c_o\alpha^2_{C_5H_5N} \qquad K_b(C_6H_5NH_2) = c_o\alpha^2_{C_6H_5NH_2}$$

Comparando: $\dfrac{K_b(C_5H_5N)}{K_b(C_6H_5NH_2)} = \dfrac{c_o\alpha^2_{C_5H_5N}}{c_o\alpha^2_{C_6H_5NH_2}}$

Teniendo en cuenta que $K_b(C_5H_5N) = 4\cdot K_b(C_6H_5NH_2)$

$$\frac{4\cdot K_b(C_6H_5NH_2)}{K_b(C_6H_5NH_2)} = \frac{\alpha^2_{C_5H_5N}}{\alpha^2_{C_6H_5NH_2}}$$

$$\frac{\alpha^2_{C_5H_5N}}{\alpha^2_{C_6H_5NH_2}} = 4 \;;\; \alpha_{C_5H_5N} = \sqrt{4\cdot\alpha^2_{C_6H_5NH_2}} = 2\alpha_{C_6H_5NH_2}$$

A igualdad de concentración, el grado de disociación de la piridina será el doble que el de la anilina.

d. Las bases fuertes como el NaOH en disolución acuosa se disocian totalmente, dando una concentración de oxidrilos (OH^-) igual a la concentración de la base.

$$\left.\begin{array}{l} pH = -\log[H_3O^+] \\ K_w = [H_3O^+]\cdot[OH^-] \end{array}\right\} : pH(NaOH) = -\log\left(\frac{K_w}{|OH^-|}\right)$$

Si se duplica la concentración de la base, se duplica la concentración de oxidrilos.

$$pH'(NaOH) = -\log\left(\frac{K_w}{2|OH^-|}\right) = -\log\left(\frac{K_w}{|OH^-|}\right) - \log\left(\frac{1}{2}\right) = -\log\left(\frac{K_w}{|OH^-|}\right) + \log 2$$

$$pH'(NaOH) = pH(NaOH) + \log 2$$

Si se duplica la concentración de NaOH, el pH aumenta en log2 unidades.

Pregunta 3A.- Se intenta oxidar cobre metálico ($Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$) por reacción con acido nítrico, acido sulfúrico y acido clorhídrico. Considerando los potenciales indicados:

a) Escriba y ajuste las semirreacciones de reducción de los tres ácidos.

b) Calcule E° para las reacciones de oxidación del cobre con los tres ácidos y justifique que solo una de ellas es espontánea.

Datos. E°(Cl_2/Cl^-) = 1,36 V; E°(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 V; E°(NO_3^-/NO) = 0,96 V; E°(SO_4^{2-}/SO_2) = 0,17 V.

Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

Solución.

a.

$$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^- \qquad E^o = 1{,}36\ V$$

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O \qquad E^o = 0{,}96\ V$$

$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow SO_2 + 2H_2O \qquad E^o = 0{,}17\ V$$

b. - Cobre + ácido nítrico:

$$3\times(Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-) \qquad E^o = -0'34\ V$$

$$2\times(NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O) \qquad E^o = 0{,}96\ V$$

$$3Cu + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O \quad E^o = 0{,}62\ V > 0 \text{ Espontanea}$$

- Cobre + ácido sulfúrico:

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^- \qquad E^o = -0'34\ V$$

$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow SO_2 + 2H_2O \qquad E^o = 0{,}17\ V$$

$$Cu + SO_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow C^{2+} + SO_2 + 2H_2O \quad E^o = -0{,}17\ V < 0 \text{ No espontánea}$$

- Cobre + ácido clorhídrico.

El cobre no se puede oxidar en presencia de ácido clorhídrico debido a que el cloro en el ácido clorhídrico esta en su mínimo estado de valencia (–1) y no puede aceptar más electrones.

Pregunta 4A.- El acetileno o etino (C_2H_2) se hidrogena para producir etano. Calcule a 298 K:

a) La entalpía estándar de la reacción.
b) La energía de Gibbs estándar de reacción.
c) La entropía estándar de reacción.
d) La entropía molar del hidrogeno.

Datos a 298 K	ΔH^o_f / kJ·mol^{-1}	ΔG^o_f / kJ·mol^{-1}	S^o / J·mol^{-1}·K^{-1}
C_2H_2	227	209	200
C_2H_6	– 85	– 33	230

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

$$C_2H_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6$$

a. Por ser la entalpía una función de estado, sus variaciones solo dependen de las condiciones iniciales y finales, para una reacción química:

$$\Delta H^o_R = \sum p_i \cdot \Delta H^o_{f_i}(\text{Productos}) - \sum r_i \cdot \Delta H^o_{f_i}(\text{Reactivos})$$

r_i y p_i son los coeficientes estequiométricos de reactivos y productos.

$$\Delta H^o_R = \Delta H^o_f(C_2H_6) - \left[\Delta H^o_f(C_2H_2) + 2\Delta H^o_f(H_2)\right] = -85 - (227 + 2\cdot 0) = -312 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ Reacción exotérmica.}$$

Por tratarse de un elemento en estado natural, $\Delta H^o_f(H_2) = 0$

b. La energía de Gibbs es una función de estado, y su variación en una reacción también se hace como diferencia entre productos y reactivos.

$$\Delta G^o_R = \sum p_i \cdot \Delta G^o_{f_i}(\text{Productos}) - \sum r_i \cdot \Delta G^o_{f_i}(\text{Reactivos})$$

$$\Delta G^o_R = \Delta G^o_f(C_2H_6) - \left[\Delta G^o_f(C_2H_2) + 2\Delta G^o_f(H_2)\right] = -33 - (209 + 2\cdot 0) = -242 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ Reacción espontánea}$$

Por tratarse de un elemento en estado natural, $\Delta G^o_f(H_2) = 0$

c. Aunque la entropía también es una función de estado, su variación en la reacción no se puede hacer como diferencia entre productos y reactivos ya que desconocemos el valor de la entropía molar de hidrógeno, por lo que la calculamos por la definición de energía Gibbs.

$$\Delta G^o_R = \Delta H^o_R - T\cdot\Delta S^o_R \;;\; \Delta S^o_R = \frac{\Delta H^o_R - \Delta G^o_R}{T} = \frac{-312-(-242)}{298} = -0{,}235 \text{ kJ mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

$$\Delta S^o_R = -235 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \text{ El sistema se ordena}$$

d. La entropía molar del hidrógeno se despeja de la expresión:

$$\Delta S^o_R = \sum p_i \cdot S^o_i(\text{Productos}) - \sum r_i \cdot S^o_i(\text{Reactivos})$$

$$\Delta S^o_R = S^o(C_2H_6) - \left[S^o(C_2H_2) + 2S^o(H_2)\right]$$

$$S^o(H_2) = \frac{1}{2}\left(S^o(C_2H_6) - S^o(C_2H_2) - \Delta S^o_R\right) = \frac{1}{2}(230 - 200 - (-235)) = 132{,}5 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Pregunta 5A.- Cuando se ponen 0,7 moles de N_2O_4 en un reactor de 10 L a 359 K se establece el equilibrio N_2O_4 (g) ↔ 2 NO_2 (g) y la presión es de 3,3 atm. Calcule:

a) La concentración molar de todas las especies en el equilibrio.
b) El valor de Kc.
c) Si el sistema se comprime hasta reducir el volumen a 8 L ¿cual seria la presión total en el equilibrio?

Dato. R = 0,082 atm·L·mol^{-1}·K^{-1}.

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

Solución.

a. Para resolver el problema es conveniente plantear el siguiente cuadro de reacción, donde x representa los moles de N_2O_4 que se disocian.

	$N_2O_4(g)$	$\rightleftharpoons$	$2NO_2(g)$
C. Iniciales(moles)	0,7		–
C. Equilibrio(moles)	0,7 – x		2x

El número total de moles en el equilibrio es la suma de los moles de N_2O_4 y de NO_2.

$$n_T(eq) = n(N_2O_4)_{Eq} + n(NO_2)_{Eq} = 0{,}7 - x + 2x = 0{,}7 + x$$

El número de moles en el equilibrio, se puede calcular mediante la ecuación de gases ideales conocidas las condiciones del equilibrio (P, V y T).

$$n_T = \frac{PV}{RT} = \frac{3{,}3atm \cdot 10L}{0{,}082\frac{atm \cdot L}{mol \cdot K} \cdot 359K} = 1{,}12\ mol$$

Conocidos los moles totales en el equilibrio se calculan los moles disociados de N_2O_4.

$$n_T(eq) = 0{,}7 + x = 1{,}12\ ;\quad x = 0{,}42\ mol$$

Conocidos los moles de N_2O_4 disociados se calculan los moles de cada compuesto en el equilibrio, y dividiendo estos por el volumen las concentraciones en el equilibrio.

$$n(N_2O_4)_{Eq} = 0{,}7 - x = 0{,}7 - 0{,}42 = 0{,}28\ mol \quad [N_2O_4] = \frac{n(N_2O_4)}{V} = \frac{0{,}28}{10} = 0{,}028\ M$$

$$n(NO_2)_{Eq} = 2x = 2 \cdot 0{,}42 = 0{,}84\ mol \quad [NO_2] = \frac{n(NO_2)}{V} = \frac{0{,}84}{10} = 0{,}084\ M$$

b. $$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{0{,}084^2}{0{,}028} = 0{,}252$$

c. Para calcular la nueva presión una vez alcanzado el equilibrio después de la perturbación, es necesario calcular el número de moles de cada componente en el nuevo equilibrio.

Para calcular las nuevas condiciones del equilibrio se tiene en cuenta que el valor de la constante no depende del volumen.

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{\left(\frac{n_{NO_2}}{V}\right)^2}{\frac{n_{N_2O_4}}{V}} = \frac{1}{V} \cdot \frac{n^2_{NO_2}}{n_{N_2O_4}}$$

Al disminuir el volumen del sistema, y siendo diferente el número de moles gaseosos en reactivos y productos, el equilibrio se desplaza hacia donde menor volumen ocupe, hacia la izquierda (reactivos). Si se denomina como x ahora al número de moles de NO_2 que se dimerizan para volver a formar N_2O_4, el cuadro de reacción queda de la siguiente forma:

	$N_2O_4(g)$	$\rightleftharpoons$	$2NO_2(g)$
C. I. (moles)	0,28		0,84
C. Eq. (moles)	$0{,}28 + \frac{x}{2}$		$0{,}84 - x$

Llevando los valores del equilibrio a la expresión de la constante, se llega a una ecuación de segundo grado.

$$K_c = \frac{1}{V} \cdot \frac{n^2_{NO_2}}{n_{N_2O_4}}\ ;\quad 0{,}252 = \frac{1}{8} \cdot \frac{(0{,}84 - x)^2}{0{,}28 + \frac{x}{2}}\ ;\quad 0{,}252 \cdot 8 \cdot \left(0{,}28 + \frac{x}{2}\right) = (0{,}84 - x)^2$$

$$x^2 - 2{,}688x - 0{,}142 = 0 : \begin{cases} x = 2{,}63\ \text{No válida} \\ x = 0{,}054\ \text{Válida} \end{cases}$$

Conocido x se calculan los moles de cada componente en el nuevo equilibrio.

$$n(N_2O_4)_{Eq} = 0{,}28 + \frac{0{,}054}{2} = 0{,}307\ mol\ ;\quad n(NO_2)_{Eq} = 0{,}84 - 0{,}054 = 0{,}786\ mol$$

$$n(T)_{Eq} = n(N_2O_4)_{Eq} + n(NO_2)_{Eq} = 0{,}307 + 0{,}786 = 1{,}093\ mol$$

Conocidos los moles en el equilibrio, con la ecuación de gases ideales se calcula la nueva presión.

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{1{,}093\,\text{mol} \cdot 0{,}082\,\frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 359\,\text{K}}{8\,\text{L}} \approx 4\,\text{atm}$$

www.clasesdeapoyo.com

OPCIÓNB

Pregunta 1B.- Considere los procesos de licuación del hidrogeno: $H_2(g) \rightarrow H_2(l)$, $\Delta H_l = -1{,}0$ kJ·mol^{-1}; y de combustión del mismo gas: $H_2(g) + ½ O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$, $\Delta Hc = -242$ kJ·mol–1. Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

a) En ambos procesos $\Delta S<0$.
b) Ambos procesos son espontáneos a cualquier temperatura.
c) Para la combustión $H_2(l) + O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$ se tiene $\Delta H'c = -241$ kJ·mol^{-1}.
d) La energía de cada enlace O–H es 242/2 kJ·mol^{-1}.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

a. Verdadero. En ambos proceso disminuye el número de moles gaseosos ($\Delta n(g)<0$), disminuyendo el desorden del sistema y por tanto disminuye la entropía el sistema.

b. Falso. En ambos proceso ΔH y ΔS tienen el mismo signo (negativas), por lo que la espontaneidad del proceso depende de la temperatura. Por ser ambas negativas, a bajas temperaturas $\Delta G<0$ y el proceso será espontáneo, a altas temperaturas $\Delta G>0$ y el proceso será no espontáneo.

c. Verdadero. Aplicando Hess:

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O \quad \Delta H_C = -242 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$H_2(l) \rightarrow H_2(g) \quad \Delta H_l = +1 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$H_2(l) + \tfrac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O \quad \Delta H = -242 + 1 = -241 \text{ kJ mol}^{-1}$$

d. Falso. Considera nulas las entalpías de enlace H–H y O=O.

$$\Delta H_R = \sum \Delta H_E(\text{Rotos}) - \sum \Delta H_E(\text{Formados}) = \Delta H_E(H-H) + \frac{1}{2}\Delta H_E(O=O) - 2\Delta H_E(H-0)$$
$$\Delta H_E(H-O) = \frac{1}{2}\left(\Delta H_E(H-H) + \frac{1}{2}\Delta H_E(O=O) - \Delta H_R\right)$$

Pregunta 2B.- El hidróxido de magnesio es poco soluble en agua ($K_s = 1{,}8 \cdot 10^{-11}$).

a) Formule el equilibrio de disolución del hidróxido de magnesio y escriba la expresión para K_s.
b) Calcule la solubilidad en mol·L^{-1}.
c) Como afectaría a la solubilidad la adición de acido clorhídrico?
d) Como afectaría a la solubilidad la adición de cloruro de magnesio?

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

a. $Mg(OH)_2(s) \leftrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$

$$K_s = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2$$

b. Si se disuelven s moles por litro de la sal, el cuadro de reacción será:

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftarrows \underset{s}{Mg^{2+}(aq)} + \underset{2s}{2OH^-(aq)}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante se obtiene una relación entre la constante de solubilidad y la solubilidad de la sal.

$$K_s = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 \;;\; s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1{,}8 \cdot 10^{-11}}{4}} = 1{,}65 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

c. Al añadir un ácido fuerte, los protones del ácido reaccionan con OH^- del hidróxido formando agua, al disminuir la concentración de OH^-, el sistema se desplaza hacia la derecha para volver a recuperar el equilibrio, disolviéndose mas cantidad de $Mg(OH)_2$, y aumentando su solubilidad.

d. Al añadir $MgCl_2$ se produce el efecto de ión común, aumentando la concentración de Mg^{2+} lo que desplaza el equilibrio hacia la izquierda y disminuye la solubilidad.

Pregunta 3B.- Nombre y formule, según corresponda, las siguientes parejas de moléculas orgánicas:

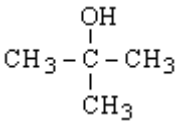
a) $CH_3–CO–CH_2–CH_3$ y butanal.
b) $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2OH$ y 2-metil-2-propanol.
c) $CH_3–CH_2–COOH$ y acido 3-pentenoico.
d) $CH_3–CH_2–CH_2–NH–CH_3$ y fenilamina.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

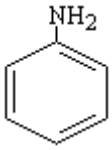
a. $CH_3–CO–CH_2–CH_3 \equiv$ Butanona
Butanal $\equiv CH_3–CH_2–CH_2–CHO$

b. $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2OH \equiv$ 1-butanol

2-metil-2-propanol $\equiv$ 

c. $CH_3–CH_2–COOH \equiv$ Ácido propanoico
acido 3-pentenoico $\equiv CH_3–CH=CH–CH_2–COOH$

d. $CH_3–CH_2–CH_2–NH–CH_3 \equiv$ N-metilpropilamina

fenilamina $\equiv$ 

Pregunta 4B.- A 50 mL de una disolución acida de MnO_4^- 1,2 M se le añade un trozo de 14,7 g de Ni(s), obteniéndose Mn^{2+} y Ni^{2+}.

a) Escriba y ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción, y la reacción iónica global.
b) Justifique cuantitativamente que el MnO_4^- sea el reactivo limitante.
c) Calcule la concentración final de iones Ni^{2+} y Mn^{2+} en disolución, suponiendo que el volumen no ha variado.
d) Determine la masa de Ni que queda sin reaccionar.

Dato. Masa atómica Ni = 58,7.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

a. Se pide ajustar la reacción: $MnO_4^- + Ni + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Ni^{2+}$

Semireacciones iónicas sin ajustar

$$\text{Semireacción de reducción}: MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$$
$$\text{Semireacción de oxidación}: \quad Ni \rightarrow Ni^{2+}$$

El ajuste de masas se realiza en medio ácido, los oxígenos se ajustan con moléculas de agua y los hidrógenos con protones.

$$\text{Semireacción de reducción}: MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$
$$\text{Semireacción de oxidación}: \quad Ni \rightarrow Ni^{2+}$$

El ajuste de cargas se hace sumando electrones.

$$\text{Semireacción de reducción}: MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$
$$\text{Semireacción de oxidación}: \quad Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$$

La reacción iónica global se obtiene combinando las dos sermireacciones para eliminar los electrones.

$$\text{Semireacción de reducción}: 2\times\left(MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O\right)$$
$$\text{Semireacción de oxidación}: \quad 5\times\left(Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-\right)$$
$$\text{Reacción iónica global}: \quad 2MnO_4^- + 5Ni + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5Ni^{2+} + 8H_2O$$

b. Para determinar el reactivo limitante se comparan las fracciones del número inicial de moles de reactivos y sus coeficientes estequiométricos, la menor de las fracciones corresponderá al reactivo limitante.

$$\frac{n(MnO_4^-)_o}{2} = \frac{M(MnO_4^-)\cdot V(MnO_4^-)}{2} = \frac{1{,}2\cdot 50\times 10^{-3}}{2} = 0{,}03$$

$$\frac{n(Ni)_o}{5} = \frac{\frac{m(Ni)}{M(Ni)}}{5} = \frac{\frac{14{,}7}{58{,}7}}{5} = 0{,}05$$

$$\frac{n(MnO_4^-)_o}{2} < \frac{n(Ni)_o}{5} \Rightarrow \text{Reactivo limitante } MnO_4^-$$

c. Por factores de conversión:

$$\frac{Ni^{2+}}{MnO_4^-} = \frac{5}{2} \Rightarrow n(Ni^{2+}) = \frac{5}{2}n(MnO_4^-) = \frac{5}{2}\cdot 0{,}06 = 0{,}15\text{ mol}\ ;\ [Ni^{2+}] = \frac{n(Ni^{2+})}{V} = \frac{0{,}15}{50\times 10^{-3}} = 3\text{ M}$$

$$\frac{Mn^{2+}}{MnO_4^-} = \frac{2}{2} \Rightarrow n(Ni^{2+}) = n(MnO_4^-) = 0{,}06\text{ mol}\ ;\ [Mn^{2+}] = \frac{n(Mn^{2+})}{V} = \frac{0{,}06}{50\times 10^{-3}} = 1{,}2\text{ M}$$

d. $$n(Ni)_{exc} = n(Ni)_o - n(Ni)_{Reacc} = \frac{m(Ni)_o}{M(Ni)} - n(Ni^{2+})_{Formado} = \frac{14{,}7}{58{,}7} - 0{,}15 = 0{,}10\text{ mol}$$

$$m(Ni)_{exc} = n(Ni)_{exc}\cdot M(Ni) = 0{,}10\text{ mol}\cdot 58{,}7\ {}^{g}\!/_{mol} = 5{,}87\text{ g}$$

Pregunta 5B.- El fenol (C_6H_5OH) es un acido monoprótico muy débil. Una disolución acuosa 0,75 M de fenol tiene un pH = 5,0. Calcule:

- **a)** El grado de disociación.
- **b)** El valor de Ka del fenol.
- **c)** La disolución inicial se diluye hasta conseguir que el grado de disociación sea $3{,}0\times 10^{-5}$. ¿Cual será la concentración total de fenol tras la dilución?
- **d)** ¿Cual es el pH de la disolución del apartado c)?

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

a. El fenol es un ácido débil que se disocia según el siguiente cuadro de reacción, en el que c_o es la concentración inicial y α el grado de disociación.

C_6H_5OH	+	H_2O	$\leftrightarrow$	$C_6H_5O^-$	+	H_3O^+
c_o		exc		–		–
$c_o - c_o\alpha$		exc		$c_o\alpha$		$c_o\alpha$

Por definición de pH:

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

Teniendo en cuenta el cuadro de reacción: $[H_3O^+] = c_o\alpha$

$$pH = -\log(c_o\alpha)\ ;\ c_o\alpha = 10^{-pH}\ ;\ \alpha = \frac{10^{-pH}}{c_o} = \frac{10^{-5}}{0{,}75} = 1{,}33\times 10^{-5}$$

b. Aplicando la ley de Ostwald al equilibrio de disociación del fenol:

$$K_a = \frac{[C_5H_5O^-]\cdot[H_3O^+]}{[C_5H_5OH]} = \frac{c_o\alpha\cdot c_o\alpha}{c_o(1-\alpha)} = \frac{c_o\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{0{,}75\cdot(1{,}33\times 10^{-5})^2}{1-1{,}33\times 10^{-5}} \approx 0{,}75\cdot 1{,}33\times 10^{-5} = 1{,}3\times 10^{-10}$$

c. El valor de la constante de ionización del ácido no varia al diluir la disolución.

$$K_a = \frac{[C_5H_5O^-]\cdot[H_3O^+]}{[C_5H_5OH]} = \frac{c_o\alpha^2}{1-\alpha}\ ;\ c_o = \frac{K_a\cdot(1-\alpha)}{\alpha^2} = \frac{1{,}3\times 10^{-10}\cdot(1-3\times 10^{-5})}{(3\cdot 10^{-5})^2} = 0{,}15\text{ M}$$

d. $$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(c_o\alpha) = -\log(0{,}15\cdot 3\times 10^{-5}) = 5{,}3$$