OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Considera los compuestos NH_3, CH_4 y HF e indica razonadamente:

a) Qué tipo de enlace presentan.

b) Cuál o cuáles son polares.

c) Aquéllos compuestos con enlace de hidrógeno.

d) Cuál de ellos es más ácido, basándote en criterios de electronegatividad.

Solución:

a) En la molécula NH_3 el átomo de N, con tres electrones desapareados en los orbitales 2p, forma con cada átomo de H, que aporta su único electrón, un enlace covalente, quedando sobre él el par de electrones solitario del orbital 2s.

En la molécula CH_4 el átomo de carbono utiliza cuatro orbitales híbridos sp^3 con un electrón desapareado en cada uno de ellos, que los utiliza para unirse covalentemente con el único electrón de cada uno de los átomos de hidrógeno.

En la molécula HF, el hidrógeno y el flúor se unen por un enlace covalente, aportando el hidrógeno al enlace su único electrón, y el flúor el electrón desapareado del orbital 3p.

b) En la molécula HF, debido a la gran diferencia de electronegatividad entre sus átomos, el enlace se encuentra polarizado, y al ser su geometría lineal, su momento dipolar es mayor que cero y, en consecuencia, la molécula es polar.

En el amoníaco, su geometría piramidal trigonal, hace que la suma de los momentos dipolares de los enlaces y par de electrones libres sea mayor que cero y, por ello, la molécula es polar.

c) De las moléculas propuestas, el amoníaco y el fluoruro de hidrógeno, son los compuestos con enlaces de hidrógeno, pues el hidrógeno, al unirse a un átomo muy electronegativo y de pequeño radio atómico, soporta una carga parcial positiva que es atraída electrostáticamente, por la carga parcial negativa del flúor y del nitrógeno de otra molécula vecina. Esta unión entre moléculas es el enlace de hidrógeno. En el amoniaco influye también en el enlace por puente de hidrógeno el par de electrones libres del nitrógeno, que complementa el efecto de la diferencia de electronegatividad entre los átomos.

d) El compuesto con el enlace más polarizado, el HF, es el que presenta un mayor carácter ácido, pues en disolución acuosa, el hidrógeno parcialmente positivo del compuesto, es rodeado por el polo negativo de moléculas de agua, que proporcionan la fuerza necesaria para romper el enlace de la molécula del HF, formando los iones oxonios, H_3O^+, protón hidratado, que es el que proporciona el carácter ácido, y y los iones fluoruro, F^-.

CUESTIÓN 3.- Para la reacción elemental A (g) + 2 B (g) → 3 C (g):

a) Escribe la expresión de su ley de velocidad. ¿Cuál es el orden total de la reacción?

b) Indica razonadamente cuáles son las unidades de su constante de velocidad.

c) ¿Cómo afectará a la velocidad de reacción una disminución de la temperatura a volumen constante?

d) Si en un momento determinado se alcanza el estado de equilibrio, indica cómo variarían las cantidades de reactivo si aumentase la presión. ¿Y si se elimina C del medio de reacción?

Solución:

a) La expresión de la velocidad de una reacción química es el producto de la constante cinética, k, y las concentraciones de los reactivos elevadas cada una a un exponente que se obtiene de forma experimental. Suponiendo que los exponentes obtenidos son x para el reactivo A e y para el reactivo B, la expresión de la velocidad de la reacción es: $v = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y$

Orden total de una reacción química es la suma de los exponentes a los que aparecen elevadas las concentraciones de los reactivos, x + y.

Considerando la reacción elemental, el exponente al que se elevan las concentraciones de los reactivos son sus coeficientes en la ecuación de reacción, por lo que, la expresión de la velocidad es:
$v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$, siendo el orden total de la reacción 1 + 2 = 3.

b) Despejando la constante de velocidad de la expresión de la velocidad de reacción, sus unidades son función de los exponentes de las concentraciones de los reactivos.

$k = \frac{v}{[A]^x \cdot [B]^y}$. Si se supone que los coeficientes de x e y son los coeficientes de los reactivos en la ecuación química, las unidades de k son: $k = \frac{moles \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}{moles \cdot L^{-1} \cdot moles^2 \cdot L^{-2}} = moles^{-2} \cdot L^2 \cdot s^{-1}$.

c) La velocidad de reacción es función de la constante de velocidad, y ésta es proporcional a la temperatura, como lo pone de manifiesto la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$. Luego, si disminuye T, disminuye el exponente $\frac{-E_a}{R \cdot T}$, disminuye la potencia $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ y disminuye k, por lo que la velocidad de reacción también disminuye.

d) Al aumentar la presión disminuye el volumen (ley de Boyle-Mariotte, P · V = P´· V´), y ante la disminución de capacidad del reactor, el sistema reacciona desplazando el equilibrio en el sentido en el que aparece un menor número de moles, menor cantidad de materia, pero al ser el número de moles idénticos en ambos miembros, el equilibrio alcanzado no se ve alterado.

Al retirar C (g) disminuye su concentración y en consecuencia su número de moléculas por unidad de volumen, restableciendo el sistema el equilibrio haciendo reaccionar moléculas de A (g) y B (g) para producir la sustancia retirada, es decir, el equilibrio se desplazaría hacia la formación de productos, hacia la derecha, aumentando la producción de C.

PROBLEMA 1.- Se dispone de una disolución que contiene iones yoduro e iones sulfuro. A esa disolución se le añade gota a gota una disolución de nitrato de plomo (II).

a) Escribe los equilibrios de solubilidad de las dos sales de plomo (II).

b) Calcula las solubilidades molares de ambas sales.

c) ¿Qué ocurrirá si a una disolución saturada de sulfuro de plomo (II) se le añade un exceso de disolución de nitrato de plomo (II)? Razona la respuesta.

DATOS: K_s (sulfuro de plomo (II)) = $4{,}0 \cdot 10^{-29}$; K_s (yoduro de plomo (II)) = $1{,}0 \cdot 10^{-8}$.

Solución:

a) El equilibrio de ionización de las sales propuestas es:

$PbI_2 \leftrightarrows 2\,I^- + Pb^{2+}$; $\quad P_bS \leftrightarrows S^{2-} + Pb^{2+}$.

b) De la estequiometría de los equilibrios de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de las sales PbI_2 y PbS en disolución es S moles · L^{-1}, la solubilidad de los iones Pb^{2+} en ambas disoluciones es S, la de los iones I^- es 2 · S en la disolución del PbI_2, y la de los iones S^{2-} es S en la disolución del PbS.

Del producto de solubilidad de la sal PbI_2 se obtiene el valor de la solubilidad:

$K_{ps} = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3$, y despejando S, sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando: $1{,}0 \cdot 10^{-8} = 4 \cdot S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{1{,}0 \cdot 10^{-8}}{4}} = \sqrt[3]{2{,}5 \cdot 10^{-9}} = 1{,}357 \cdot 10^{-3}$ moles · L^{-1}.

Operando de la misma forma para la sal PbS, se tiene para la solubilidad el valor:

$K_{ps} = [Pb^{2+}] \cdot [S^{2-}] = S \cdot S = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{40 \cdot 10^{-30}} = 6{,}32 \cdot 10^{-15}$.

c) Al añadir a la disolución de sulfuro de plomo un exceso de disolución de nitrato de plomo, sal soluble en agua, la concentración de los iones Pb^{2+} en la nueva disolución que se forma es la suma de la procedente de la solubilidad del PbI_2 más la añadida, y como la concentración del ión Pb^{2+} procedente de la solubilidad del compuesto poco soluble es muchísimo inferior a la que se ha añadido de disolución de $Pb(NO_3)_2$, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda, hacia la formación de producto insoluble PbS_2.

Resultado: b) S (PbI_2) = $1{,}357 \cdot 10^{-3}$ moles · L^{-1}; S (PbS) = $6{,}32 \cdot 10^{-15}$ moles · L^{-1}.

www.yoquieroaprobar.es

OPCIÓN B

CUESTIÓN 3.- En un laboratorio se dispone de disoluciones acuosas de cianuro de sodio, ácido nítrico y cloruro de calcio. Todas ellas tienen la misma concentración. Indica razonadamente, de forma cualitativa:

a) Cuál será la de mayor pH y cuál la de mayor pOH.

b) Cuál o cuáles de ellas tendrán pOH = 7.

c) Cuál o cuáles podrían tener pH = 4.

d) Cuál o cuáles de ellas podrían tener pOH = 3.

DATO: pK_a HCN = 9,3.

Solución:

a) El pH de una disolución se mide desde el valor 1 hasta el 14, resultando la que corresponde al ácido más fuerte la de menor pH, y al ácido más débil (base) la de mayor pH.

Del mismo modo ocurre con el pOH, siendo la base más fuerte la de menor pOH y la más débil (ácido) la de mayor pOH.

De las disoluciones propuestas, la de mayor pH, la más básica es la de cianuro de sodio, pues el anión cianuro CN^- se hidroliza en agua produciendo iones hidróxidos, $CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-$, por lo que proporciona a la disolución un carácter básico, que se traduce en un pH alto; y la de mayor pOH el ácido nítrico, que al contener en disolución iones H_3O^+, proporciona a la disolución el mayor pOH.

b) La disolución con pH = 7 es la de cloruro de calcio, pues sus iones son la base y el ácido conjugados muy débiles que no sufren hidrólisis, y en la disolución aparecen el mismo número de iones hidróxidos, OH^-, que de iones oxonios, H_3O^+.

c) Según la concentración de la disolución, solo puede tener pH = 4 la de ácido nítrico.

d) Por lo expuesto en el apartado a) el anión cianuro CN^- se hidroliza en agua produciendo iones hidróxidos, por lo que, dependiendo de la concentración de cianuro de sodio, esta es la disolución que podría tener un pOH = 3. En efecto, $CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-$, de pH > 7, y como pOH = 14 – pH, si el pH es > 7, se deduce que el pOH puede tomar el valor 3.

PROBLEMA 1.- Para la reacción $CO\,(g) + H_2O\,(g) \rightleftarrows CO_2\,(g) + H_2\,(g)$, K_c = 5 a 530 °C. Se hacen reaccionar 2,0 moles de CO con 2,0 moles de H_2O.

a) Calcula la composición molar en el equilibrio.

b) Prediga razonadamente qué ocurrirá si se añade 1 mol de H_2 al medio de reacción en equilibrio del apartado a). Demuestra numéricamente que la predicción es acertada.

c) La reacción es exotérmica. Indica razonadamente cómo influirán en la misma una disminución de la temperatura y el empleo de un catalizador.

Solución:

a) Los moles al inicio y en el equilibrio de cada una de las especies, siendo "x" los moles que reaccionan, son:

	$CO\,(g)$	$+ H_2O\,(g)$	$\rightleftarrows CO_2\,(g)$	$+ H_2\,(g)$,
Moles iniciales:	2	2	0	0
Moles en el equilibrio:	2 – x	2 – x	x	x.

Al ser el volumen del reactor desconocido, le denominamos V, siendo la concentración de cada una de las especies en el equilibrio: $[CO] = [H_2O] = \frac{2-x}{V}$; $[CO_2] = [H_2] = \frac{x}{V}$. Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio, operando y resolviendo la ecuación de segundo grado que aparece, se obtiene el valor de x:

$$K_c = \frac{[CO_2]\cdot[H_2]}{[CO]\cdot[H_2O]} \Rightarrow 5 = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)^2}{\left(\frac{2-x}{V}\right)^2} \Rightarrow 4 \cdot x^2 - 20 \cdot x + 20 = 0$$

, que proporciona para x las soluciones x_1 = 3,61 moles, que no es válida por ser un valor superior al de los moles introducidos en el reactor, y

x_2 = 1,38 moles, que es la solución correcta. Luego, los moles de cada una de las especies en el equilibrio son: n (CO) = n (H_2O) = 2 – 1,38 = 0,62 moles; n´ (CO_2) = n´ (H_2) = 1,38 moles.

b) Al añadir 1 mol de hidrógeno al sistema en equilibrio, este reacciona haciendo reaccionar el H_2 con el CO_2 para producir CO y H_2O, es decir, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

Suponiendo que reaccionan "y" moles de H_2, los moles de cada especie en el nuevo sistema al inicio y en el equilibrio son:

	CO (g) +	H_2O (g) ⇄	CO_2 (g) +	H_2 (g),
Moles en el añadido:	0,62	0,62	1,38	2,38
Moles en el equilibrio:	0,62 + y	0,62 + y	1,38 – y	2,38 – y

Procediendo igual que en el apartado anterior, se obtiene el valor de y:

La concentración de cada una de las especies en el equilibrio: [CO] = [H_2O] = $\frac{0,62+y}{V}$; [CO_2] = $\frac{1,38-y}{V}$; [H_2O] = $\frac{2,38-y}{V}$. Llevando las concentraciones a la constante de equilibrio, operando y resolviendo la ecuación de segundo grado que aparece, se obtiene el valor de y:

$K_c = \frac{[CO_2]\cdot[H_2]}{[CO]\cdot[H_2O]} \Rightarrow 5 = \frac{\frac{1,38-y}{V}\cdot\frac{2,38-y}{V}}{\left(\frac{0,62+y}{V}\right)^2} \Rightarrow 4 \cdot x^2 - 20 \cdot x + 20 = 0$, que proporciona para y las soluciones: y_1 = 0,13 moles e y_2 no válida por ser negativa. Luego, en el nuevo equilibrio los moles de los reactivos son mayores que en el equilibrio de partida, lo que avala la afirmación propuesta.

c) Si la reacción es exotérmica, una elevación de la temperatura implica un aporte de energía, lo que provoca que el equilibrio se desplace en el sentido endotérmico de la reacción, hacia la formación de reactivos.

La presencia de un catalizador, si es positivo, solo actúa acelerando la reacción para alcanzar el equilibrio, pues, al disminuir la energía de activación, se incrementan los choques efectivos entre las moléculas y aumenta la velocidad de reacción.

Resultado: a) n (CO) = n (H_2O) = 0,62 moles; n (CO_2) = n (H_2) = 1,38 moles.

PROBLEMA 2.- Se hace pasar una corriente de 1,5 A durante 3 horas a través de una celda electroquímica que contiene un litro de disolución de $AgNO_3$ 0,20 M. Se observa que se desprende oxígeno molecular.

a) Escribe y ajusta las reacciones que se producen en cada electrodo, indicando de qué reacción se trata y en qué electrodo tiene lugar. Escribe la reacción molecular global.

b) Calcula los moles de plata depositados y la concentración de ión metálico que queda finalmente en disolución.

c) Calcula el volumen de oxígeno que se desprende en este proceso, medido a 273 K y 1 atm.

DATOS: F = 96.485 C; R = 0,082 atm · L · mol^{-1} · K^{-1}.

Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción que tiene lugar en los electrodos son:

En el cátodo, polo negativo, se produce la semirreacción de reducción: $Ag^+ + 1\,e^- \rightarrow Ag$.

En el ánodo tiene lugar la semirreacción de oxidación del oxígeno:

$2\,H_2O - 4\,e^- \rightarrow O_2 + 4\,H^+$.

Para eliminar los electrones intercambiados se igualan, para lo que se multiplica la semirreacción de reducción por 4 y se suman las semirreacciones:

$4\,Ag^+ + 4\,e^- \rightarrow 4\,Ag$.

$2\,H_2O - 4\,e^- \rightarrow O_2 + 4\,H^+$.

$4\,Ag^+ + H_2O \rightarrow 4\,Ag + O_2 + 4\,H^+$. Llevando los coeficientes de la ecuación iónica a la ecuación molecular, queda esta ajustada: $4\,AgNO_3 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,Ag + O_2 + 4\,HNO_3$.

b) La semirreacción de reducción del ión plata significa, que para que se deposite 1mol de átomos plata, 108 g, se necesita que circule por la disolución 1 faraday (96500 C).

www.yoquieroaprobar.es

Aplicando la ecuación más adecuada de las leyes de Faraday, sustituyendo las variables por sus valores y operando, se obtiene la masa de plata depositada:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot 96500} = \frac{108\ g \cdot 1{,}5\ A \cdot 10800\ s}{1 \cdot 96485\ C} = 18{,}13\ g\ de\ Ag,$$ a los que corresponden los moles:

$$18{,}13 \text{ g Ag} \cdot \frac{1\ mol\ Ag}{108\ g \cdot mol^{-1}} = 0{,}168 \text{ moles Ag.}$$

En el litro de disolución hay 0,2 moles de iones Ag^+ disueltos, correspondiéndoles una masa:

$$0{,}2\ mol\ Ag^+ \cdot \frac{108\ g\ Ag^+}{1\ mol\ Ag^+} = 21{,}6\ g\ Ag^+$$ y después de la electrólisis quedan en disolución 21,6 – 18,13 = 3,47 g Ag^+, que por encontrarse disueltos en el mismo volumen de disolución, proporciona a esta la concentración: $[Ag^+] = \frac{moles\ Ag^+}{litro\ disolución} = \frac{\frac{3{,}47\ g}{108\ g \cdot mol^{-1}}}{1\ L} = 0{,}032\ M.$

c) En el ánodo tiene lugar la oxidación del oxígeno, según la semirreacción expuesta en el apartado a), y la masa de gas desprendida para la intensidad de corriente que circula por la disolución es: $m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{32\ g \cdot 1{,}5\ A \cdot 10800\ s}{4 \cdot 96485\ C} = 1{,}34\ g,$ y el volumen que ocupa en condiciones normales es:

$$P \cdot V = \frac{a}{M\ (O_2)} \cdot R \cdot T \quad \Rightarrow \quad V = \frac{a \cdot R \cdot T}{M\ (O_2) \cdot P} = \frac{1{,}34\ g \cdot 0{,}082\ atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 273\ K}{32\ g \cdot mol^{-1} \cdot 1\ atm} = 0{,}94\ L.$$

Resultado: b) 0,168 moles Ag; [Ag^+] = 0,032 M; c) V = 0,94 L = 940 mL.

www.yoquieroaprobar.es