

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- La siguiente reacción (no ajustada) puede utilizarse en el laboratorio para preparar cantidades pequeñas de cloro.

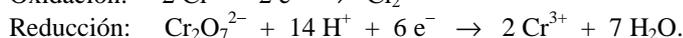


- Escribe la semirreacción de oxidación y la de reducción, así como la ecuación química global ajustada en forma molecular.
- Si se hace reaccionar 125 mL de HCl de densidad $1,15 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ y 30,1 % de riqueza en peso con un exceso de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ¿cuántos litros de Cl_2 se obtendrían medidos a 1 atm de presión y 20°C ?

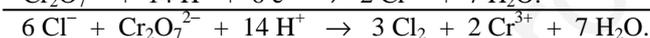
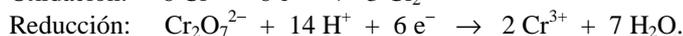
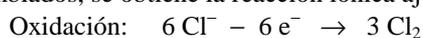
DATOS.- $A_r (\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r (\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

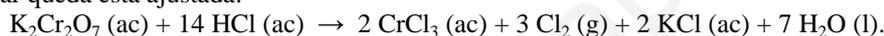
a) Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3 y sumándolas para eliminar los electrones intercambiados, se obtiene la reacción iónica ajustada:



Teniendo presente que los 14 H^+ pertenecen al HCl, llevando los coeficientes a la ecuación molecular queda esta ajustada:



b) La concentración molar de 1 L de disolución de HCl es:

$$1,15 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{30,1 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 9,48 \text{ M}.$$

Los moles de HCl que se hacen reaccionar son:

$$n(\text{HCl}) = M \cdot V = 9,48 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,125 \text{ L} = 1,185 \text{ moles}, \text{ y por ser la estequiometría 14 a 3,}$$

de Cl_2 se obtienen los moles: $1,185 \text{ moles HCl} \cdot \frac{3 \text{ moles Cl}_2}{14 \text{ moles HCl}} = 0,254 \text{ moles de Cl}_2$, que el volumen que

$$\text{ocupan en las condiciones dadas es: } V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,254 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 6,1 \text{ L}.$$

Resultado: b) 6,1 L.

PROBLEMA 2.- El ácido butanoico es un ácido orgánico monoprótico débil, HA, responsable, en parte, del aroma de la manteca rancia y de algunos quesos. Se sabe que una disolución acuosa de concentración 0,15 M de ácido butanoico tiene un $\text{pH} = 2,83$.

- Calcula la constante de disociación ácida, K_a , del ácido butanoico.
- Calcula el volumen (en mL) de una disolución acuosa de NaOH 0,3 M que se requiere para reaccionar completamente con el ácido butanoico contenido en 250 mL de dicha disolución.

Solución:

a) La concentración de iones H_3O^+ en el equilibrio de disociación es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,83} = 10^{0,17} \cdot 10^{-3} = 1,48 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, que es también la concentración del anión butanoato, $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$.

La concentración del ácido butanoico, $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$, en el equilibrio es $0,15 - 0,00148 = 0,1485 \text{ M}$, y llevando las concentraciones de cada especie en el equilibrio a la expresión de K_a se obtiene el valor:

$$K_a = \frac{[\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}]} = \frac{(1,48 \cdot 10^{-3})^2}{0,1485} = 1,475 \cdot 10^{-5}.$$

b) Los moles de ácido butanoico contenidos en los 250 mL de disolución son:
 $n(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}) = M \cdot V = 0,15 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,250 \text{ L} = 0,0375 \text{ moles}$, y por ser la estequiometría de la reacción de neutralización 1 a 1, los moles de NaOH que se consumen son 0,0375, y despejando el volumen de disolución de la definición de molaridad: $V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,0375 \text{ moles}}{0,3 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,125 \text{ L} = 125 \text{ mL}$.

Resultado: a) $K_a = 1,475 \cdot 10^{-5}$; b) 125 mL.

CUESTIÓN 3.- La constante de velocidad para la reacción de segundo orden:

$2 \text{ NOBr (g)} \rightarrow 2 \text{ NO (g)} + \text{ Br}_2 \text{ (g)}$ es $0,80 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ a 10°C .

- Escribe la velocidad en función de la desaparición de reactivos y aparición de productos.
- Escribe la ecuación de velocidad en función de la concentración de reactivo.
- ¿Cómo se modificaría la velocidad de reacción si se triplicase la concentración de [NOBr]?
- Calcula la velocidad de la reacción a esta temperatura si $[\text{NOBr}] = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Solución:

a) La velocidad en función de la desaparición de reactivos y aparición de productos en un intervalo de tiempo es: $v = -\frac{\Delta[\text{NOBr}]}{2 \cdot \Delta t}$, negativa por disminuir la concentración de NOBr; $v = \frac{\Delta[\text{NO}]}{2 \cdot \Delta t}$; y $v = \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t}$; positivas por ir creciendo las concentraciones de los productos.

b) La ecuación de velocidad para una reacción de segundo orden en función de la concentración del reactivo es: $v = k \cdot [\text{NOBr}]^2$.

c) De la expresión de velocidad del apartado anterior se deduce que si aumenta la concentración del reactivo NOBr al triple, debido a que el orden es 2, la velocidad se hace nueve veces mayor. En efecto: $v_1 = k \cdot [\text{NOBr}]^2$; $v_2 = k \cdot [3 \cdot \text{NOBr}]^2 = 9 \cdot k \cdot [\text{NOBr}]^2$.

d) Si la concentración de NOBr es $0,25 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$ y la constante de velocidad k es $0,80 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, la velocidad de reacción adquiere el valor:

$$v = k \cdot [\text{NOBr}]^2 = 0,8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (0,25 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1})^2 = 0,05 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

OPCION B

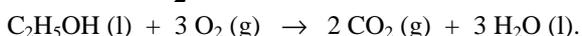
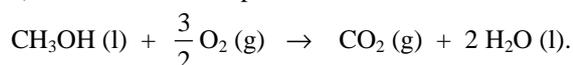
PROBLEMA 1.- Tanto el metanol (CH_3OH) como el etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) han sido propuestos como una alternativa a otros combustibles de origen fósil. A partir de las entalpías de formación estándar que se dan al final del enunciado, calcula:

- Las entalpías molares estándar de combustión del metanol y del etanol.
- La cantidad de CO_2 (en gramos) que produciría la combustión de cada alcohol para generar 106 kJ de energía en forma de calor.

DATOS.- $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $\Delta H_f^\circ [\text{CH}_3\text{OH (l)}] = -238,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH (l)}] = -277,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{CO}_2 \text{ (g)}] = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O (l)}] = -285,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

a) La ecuación correspondiente a la reacción de combustión del metanol y etanol es:



La entalpía estándar de combustión del metanol y etanol se obtiene de la expresión:

$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}$, y para cada uno de los alcoholes se obtiene el valor:

$$\Delta H_r^\circ (\text{CH}_3\text{OH}) = \Delta H_f^\circ [\text{CO}_2 \text{ (g)}] + 2 \cdot \Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O (l)}] - \Delta H_f^\circ [\text{CH}_3\text{OH (l)}] = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \cdot 285,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 238,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -725,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2 \cdot \Delta H_f^\circ [\text{CO}_2 (\text{g})] + 3 \cdot \Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O} (\text{l})] - \Delta H_f^\circ [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{l})] = -2 \cdot 393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 3 \cdot 285,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 277,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1365,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) Si la producción de 1 mol de metanol desprende (el signo menos) $-725,8 \text{ kJ}$, para desprender 106 kJ ha de producirse: $1 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{106 \text{ kJ}}{725,8 \text{ kJ}} = 0,146 \text{ moles de CO}_2$, a los que corresponden la masa:

$$0,146 \text{ moles} \cdot \frac{44 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 6,424 \text{ g de CO}_2.$$

La producción de 2 moles de CO, desprenden $-1365,8 \text{ kJ}$, para desprender 106 kJ han de producirse: $2 \text{ mol CO}_2 \cdot \frac{106 \text{ kJ}}{1365,8 \text{ kJ}} = 0,155 \text{ moles de CO}_2$, a los que corresponden la masa:

$$0,155 \text{ moles} \cdot \frac{44 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 6,82 \text{ g de CO}_2.$$

Resultado: a) $-725,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $-1365,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $6,424$ y $6,82 \text{ g}$.

CUESTIÓN 2.- A partir de los valores de los potenciales estándar de reducción proporcionados, razona si cada una de las siguientes afirmaciones es verdadera o falsa:

- Cuando se introduce una barra de cobre en una disolución de nitrato de plata, se recubre de plata.
- Los iones Zn^{2+} (ac) reaccionan espontáneamente con los cationes Pb^{2+} (ac).
- Se puede guardar una disolución de Cu^{2+} (ac) en un recipiente de Pb, puesto que no se produce ninguna reacción química.
- Entre los pares propuestos, la pila que producirá la mayor fuerza electromotriz es la construida con los sistemas $(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ y (Ag^+/Ag) .

DATOS: $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,14 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$.

Todas las disoluciones mencionadas tienen una concentración 1 M .

Solución:

a) Verdadera. La especie reducida del par con potencial estándar de reducción menos positivo o más negativo, reduce a la forma oxidada del par con potencial estándar de reducción menos negativo o más positivo. Luego, la lámina de cobre reduce a los iones plata de la disolución que se deposita sobre la lámina.

b) Falsa. Sea cual sea el potencial estándar de reducción, la especie oxidada nunca reaccionará espontáneamente con la especie oxidada de otro par. Ha de cumplirse lo expuesto en el apartado anterior, o que la especie oxidada del potencial estándar de reducción más positivo o menos negativo, oxida a la forma reducida con potencial estándar de reducción menos positivo o más negativo.

c) Falsa. El plomo, Pb, forma reducida del par con potencial estándar de reducción más negativo, reduce a la forma oxidada del par con potencial estándar de reducción positivo, es decir, el Pb reduce al Cu^{2+} , por lo que la disolución de Cu^{2+} (ac) no puede guardarse en un recipiente de plomo.

d) Verdadero. La fuerza electromotriz de una pila se obtiene de la expresión: $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$, y por ser el potencial estándar de reducción del par Zn^{2+}/Zn negativo, se suma al del cátodo, siendo el valor del potencial de la pila es: $E^\circ_{\text{pila}} = 0,80 \text{ V} + 0,76 \text{ V} = 1,56 \text{ V}$.

PROBLEMA 2.- El equilibrio siguiente es importante en la producción de ácido sulfúrico:



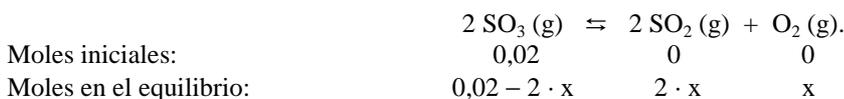
Cuando se introduce una muestra de $0,02 \text{ moles de SO}_3$ en un recipiente de $1,5 \text{ litros}$ mantenido a 900 K en el que previamente se ha hecho el vacío, se obtiene una presión total en el equilibrio de $1,1 \text{ atm}$.

- Calcula la presión parcial de cada componente de la mezcla gaseosa en el equilibrio.
- Calcula K_c y K_p .

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

Solución:

a) Llamando "x" a los moles que se descomponen de SO₃, los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:



El número total de moles en el equilibrio es: $n_t = 0,02 - 2 \cdot x + 2 \cdot x + x = 0,02 + x$, que llevado a la ecuación de estado de los gases ideales permite calcular x:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \Rightarrow x = \frac{1,1 \text{ atm} \cdot 1,5 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 900 \text{ K}} - 0,02 = 0,0024 \text{ moles.}$$

Luego, los moles de cada especie en el equilibrio son:

$0,02 - 2 \cdot 0,0024 = 0,0152$ moles SO₃; $2 \cdot 0,0024 = 0,0048$ moles SO₂ y $0,0024$ moles O₂. Sus presiones

parciales en el equilibrio son: $P_p(\text{SO}_3) = \chi(\text{SO}_3) \cdot P_t = \frac{0,0152}{0,0224} \cdot 1,1 \text{ atm} = 0,75 \text{ atm}$;

$P_p(\text{SO}_2) = \chi(\text{SO}_2) \cdot P_t = \frac{0,0048}{0,0224} \cdot 1,1 \text{ atm} = 0,24 \text{ atm}$; $P_p(\text{O}_2) = \chi(\text{O}_2) \cdot P_t = \frac{0,0024}{0,0224} \cdot 1,1 \text{ atm} = 0,12 \text{ atm}$.

b) La concentración de las distintas especies en el equilibrio es:

$$[\text{SO}_3] = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,0152 \text{ moles}}{1,5 \text{ L}} = 0,01 \text{ M}; \quad [\text{SO}_2] = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,0048 \text{ moles}}{1,5 \text{ L}} = 0,0032 \text{ M};$$

$$[\text{O}_2] = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,0024 \text{ moles}}{1,5 \text{ L}} = 0,0016 \text{ M}.$$

Llevando las concentraciones anteriores a la constante de equilibrio K_c , se obtiene su valor:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2} = \frac{0,0032^2 \cdot 0,0016}{0,01} = 1,65 \cdot 10^{-6}$$

De la relación entre las constante de equilibrio se obtiene K_p :

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 1,65 \cdot 10^{-6} \cdot 0,082 \cdot 900 = 1,2 \cdot 10^{-4}.$$

Resultado: a) $P_p(\text{SO}_3) = 0,75 \text{ atm}$; $P_p(\text{SO}_2) = 0,24 \text{ atm}$; $P_p(\text{O}_2) = 0,12 \text{ atm}$; b) $K_c = 1,65 \cdot 10^{-6}$; $K_p = 1,2 \cdot 10^{-4}$.