

UNIVERSIDADES ARAGONESAS - EBAU. – JULIO 2020 / ENUNCIADOS

PROBLEMA 1.- Se toman 5 mL de HCl (aq) cuya densidad es 1,15 g/mL y cuya riqueza en masa es del 30 %; se transfieren a un matraz aforado y se añade agua hasta completar un volumen de 500 mL.

a) Calcula el pH de la disolución resultante.

b) Calcula el volumen de dicha disolución de HCl que reaccionará completamente con 25 mL de una disolución 0,1 M de NaOH y justifica qué pH (ácido, básico o neutro) tendrá la disolución resultante.

DATOS. $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$.

Solución:

a) 1 L de la disolución de partida de ácido clorhídrico tiene una concentración molar:

$$1,15 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{30 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 9,45 \text{ M}$$

Los moles de ácido contenidos en los 5 mL de esta disolución son:

$$n(\text{HCl}) = M \cdot V = 9,45 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,005 \text{ L} = 0,047 \text{ moles, que al diluirlos hasta 500 mL forma}$$

una disolución de concentración: $M = \frac{n(\text{moles})}{V(\text{L})} = \frac{0,047 \text{ moles}}{0,5 \text{ L}} = 0,094 \text{ M}$, que es la concentración de

iones oxonios, H_3O^+ , por tratarse de la disolución de un ácido fuerte. Luego, el pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,094 = 1,03.$$

b) La reacción entre el ácido y la base es de neutralización: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, en la que su estequiometría indica que 1 mol de ácido reacciona con 1 mol de base.

Los moles de base que reaccionan son:

Moles de ácido: $n(\text{NaOH}) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,025 \text{ L} = 0,0025 \text{ moles}$, que son los moles de ácido HCl que han de encontrarse disueltos en el volumen a tomar de su disolución, para que la

reacción sea completa. Este volumen es: $V = \frac{n(\text{moles})}{M(\text{moles} \cdot \text{L}^{-1})} = \frac{0,0025 \text{ moles}}{9,45 \text{ L}} = 2,64 \cdot 10^{-4} \text{ L}$.

Como los iones de la sal NaCl, Na^+ y Cl^- son el ácido y la base conjugada muy débiles de la base NaOH y el ácido HCl, muy fuertes, no sufren hidrólisis y, por ello, hacen que el pH de la disolución sea neutro.

Resultado: a) pH = 1,03; b) V = 2,64 · 10⁻⁴ L; pH neutro.

CUESTIÓN 2.- Utilice los datos de potenciales redox estándar para deducir si habrá una reacción espontánea cuando:

a) Se borbotea $\text{Cl}_2(\text{g})$ a través de una disolución de FeCl_2 ;

b) Se añade una viruta de Zn metálico a una disolución de HCl.

c) Ajusta las ecuaciones correspondientes, tanto en su forma iónica como en su forma molecular, e identifica al oxidante y al reductor.

DATOS: $\varepsilon^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

Solución:

a) Al hacer borbotear cloro a través de una disolución de cloruro de hierro, si se produce reacción será por la reducción del cloro y la oxidación del hierro.

Las semirreacciones de oxido-reducción que tendrían lugar son:

Semirreacción de reducción: $\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$ $E^\circ = 1,36 \text{ V}$;

Semirreacción de oxidación: $\text{Fe}^{2+} - \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ $E^\circ = -0,77 \text{ V}$ (por ser oxidación).

Multiplicando por 2 la semirreacción de oxidación y sumándolas para eliminar los electrones, se tiene la ecuación iónica ajustada y el potencial de la pila, cuyo signo pone de manifiesto si la reacción es o no espontánea.

$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$ $E^\circ = 1,36 \text{ V}$;

$2 \text{Fe}^{2+} - \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+}$ $E^\circ = -0,77 \text{ V}$ (no es reducción, es oxidación).

$\text{Cl}_2 + 2 \text{Fe}^{2+} \rightarrow 2 \text{Cl}^- + 2 \text{Fe}^{3+}$ $E_r^\circ = 0,59 \text{ V}$, que al ser positiva indica que la reacción se produce espontáneamente.

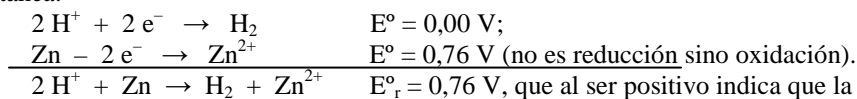
b) En este caso se produciría la oxidación del cinc y la reducción del hidrógeno.

Las semirreacciones de oxido-reducción que tendrían lugar son:

Semirreacción de reducción: $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ $E^\circ = 0,00 \text{ V}$;

Semirreacción de oxidación: $\text{Zn} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ $E^\circ = 0,76 \text{ V}$ (no es reducción).

Sumando ambas semirreacciones se eliminan los electrones intercambiados y se obtiene la reacción iónica ajustada y el potencial de la pila, cuyo signo pone de manifiesto si la reacción es o no espontánea.

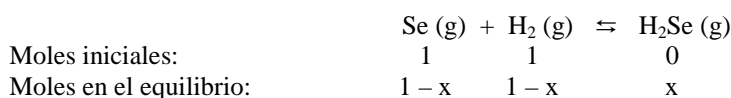


PROBLEMA 2.- En un recipiente de 5 L de capacidad se introducen 1 mol de selenio y 1 mol de hidrógeno y se calienta todo a 1000 K, alcanzándose el equilibrio $\text{Se (g)} + \text{H}_2 \text{(g)} \leftrightarrow \text{H}_2\text{Se (g)}$, para el que $K_c = 2,2$.

- Calcula el número de moles de cada especie en el equilibrio.
- Manteniendo la temperatura constante, se duplica el volumen del recipiente. Una vez alcanzado el nuevo equilibrio ¿habrá aumentado la cantidad de H_2Se ?
- Si la reacción es exotérmica, explica cómo afecta al equilibrio un aumento de la temperatura.

Solución:

a) Llamando “x” a los moles de yodo e hidrógeno que reaccionan, los moles de cada una de las especies al inicio y en el equilibrio son:



La concentración de los gases en el equilibrio es: $[\text{Se}] = [\text{H}_2] = \frac{1-x}{5} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{Se}] = \frac{x}{5} \text{ M}$, que

llevadas a la constante de equilibrio K_c , y operando se obtiene el valor de x:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{Se}]}{[\text{Se}] \cdot [\text{H}_2]} \Rightarrow 2,2 = \frac{\frac{x}{5}}{\frac{1-x}{5} \cdot \frac{1-x}{5}} = \frac{x^2}{(0,2-x)^2} \Rightarrow 2,2 \cdot x^2 - 9,4 \cdot x + 2,2 = 0, \text{ que resuelta da para}$$

x los valores: $x_1 = 4,025$ moles, imposible por ser un valor superior a los moles de Se e H_2 introducidos, y $x_2 = 0,25$ moles, que es la solución válida.

Los moles de cada una de las especies en el equilibrio son:

$\text{Se} = \text{H}_2 = 1 - 0,25 = 0,75$ moles; $\text{H}_2\text{Se} = 0,25$ moles.

b) Al aumentar el volumen del recipiente (disminuir la presión en el equilibrio), el sistema evoluciona, para contrarrestar el efecto externo introducido, desplazándose en el sentido en el que se obtiene mayor cantidad de moles de sustancia, hacia la izquierda, lo que no provoca una disminución en la obtención de H_2Se .

c) Al aumentar la temperatura se suministra calor al sistema, y el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se absorbe el calor, es decir, el desplazamiento del equilibrio se realiza en el sentido endotérmico de la reacción. Como la reacción es exotérmica, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda disminuyendo la producción de H_2S .

Resultado: a) $\text{Se} = \text{H}_2 = 0,75$ moles; $\text{H}_2\text{Se} = 0,25$ moles; b) Izquierda; c) Izquierda.

PROBLEMA 3.- a) Escribe la expresión de la constante de solubilidad y calcula la solubilidad molar de BaF_2 .

b) Se mezclan 50 mL de una disolución de NaF de concentración 0,1 M con 50 mL de otra disolución de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ de concentración 0,05 M. Determina si precipitará BaF_2 .

DATOS: $K_{ps}(\text{BaF}_2) = 2 \cdot 10^{-6}$.

Solución:

a) El equilibrio de ionización de la sal es: $\text{BaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2 \text{F}^-$.

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 solubilidad de los iones Ba^{2+} es S, y la de los iones F^- es $2 \cdot \text{S}$.

Del producto de solubilidad: $K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = \text{S} \cdot (2 \cdot \text{S})^2 = 4 \cdot \text{S}^3$, sustituyendo las variables conocidas por sus valores, despejando S y operando:

$$2 \cdot 10^{-6} = 4 \cdot S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 10^{-6}}{4}} = \sqrt[3]{0,5 \cdot 10^{-6}} = 0,0079 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \text{ (M)}.$$

b) Las sales en disolución se encuentran totalmente ionizadas.

Para conocer las concentraciones de los distintos iones en la disolución que se forma al mezclar ambas disoluciones, se determinan sus moles, se dividen por el volumen total de la nueva disolución y se halla el producto iónico, que se compara con el producto de solubilidad dado; si Q es menor o igual que K_s , no se producirá precipitación y si es mayor sí.

Moles de NaF: $n = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,005 \text{ moles de F}^-$.

Moles de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$: $n' = M' \cdot V' = 0,05 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,0025 \text{ moles de Ba}^{2+}$.

El equilibrio de ionización del $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ es: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2 \text{NO}_3^-$.

Las concentraciones de los iones NO_3^- y Ba^{2+} en la nueva disolución son:

$$[\text{F}^-] = \frac{0,005 \text{ moles}}{0,1 \text{ L}} = 0,05 \text{ M}; \quad [\text{Ba}^{2+}] = \frac{0,0025 \text{ moles}}{0,1 \text{ L}} = 0,025 \text{ M}.$$

Sustituyendo las concentraciones en la expresión del producto iónico del BaF_2 y operando se tiene: $Q = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = 0,025 \text{ M} \cdot 0,05^2 \text{ M}^2 = 6,25 \cdot 10^{-5} \text{ M}^3$ que es mayor que K_{ps} , lo que pone de manifiesto que se produce precipitación.

Resultado: a) $S = 0,0079 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \text{ (M)}$; b) hay precipitación.

CUESTIÓN 4.- Justifica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

a) Una reacción espontánea no puede ser endotérmica.

b) En la reacción $\text{A (g)} + 2 \text{B (g)} \rightleftharpoons \text{C (g)} + 2 \text{D (g)}$ un aumento de presión a temperatura constante aumenta la cantidad de productos que se obtienen.

c) Las reacciones cuyo $\Delta G < 0$ son más rápidas que aquellas cuyo $\Delta G > 0$.

d) Cuanto menor es la energía de activación de una reacción, mayor es su velocidad.

Solución:

a) Falsa. La espontaneidad de una reacción depende del valor negativo de la variación de energía libre de Gibbs, y esta es función de la entalpía, entropía y temperatura, es decir, $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$. Pues bien, cuando el valor absoluto de $|\Delta H|$ es menor que $T \cdot |\Delta S|$, es decir, si ΔH es positivo, la reacción espontánea puede ser endotérmica.

b) Falsa. Un aumento de la presión provoca una disminución del volumen del reactor, y debido a ello, el equilibrio evoluciona, para volver a restablecerlo, en el sentido en el que aparece una menor cantidad de materia, un menor número de moles gaseosos, y como el número de moles de reactivos y productos es el mismo, 3, ello indica que el equilibrio permanece constante con la variación de presión.

c) Falsa. La energía libre es una función de estado y, por ello, la velocidad de reacción no depende de su variación.

d) Verdadera. De la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$, se deduce que al disminuir la energía de activación E_a , aumenta el factor $e^{\frac{-E_a}{RT}}$, la constante de velocidad, k, y el valor de la velocidad de reacción.

PROBLEMA 4.- El dicromato de potasio reacciona con yoduro de potasio en disolución acuosa ácida de ácido clorhídrico para dar yodo elemental I_2 , cloruro de cromo(III), cloruro de potasio y agua.

a) Ajusta la ecuación iónica por el método del ion-electrón y escribe la ecuación molecular completa.

b) Para la reacción se dispone de 6,5 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y de 200 mL de una disolución 0,5 M de KI. Calcula la cantidad máxima (en g) de I_2 que se podrá obtener.

DATOS: $A_r(\text{I}) = 126,9 \text{ u}$; $A_r(\text{Cr}) = 52 \text{ u}$; $A_r(\text{K}) = 39 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

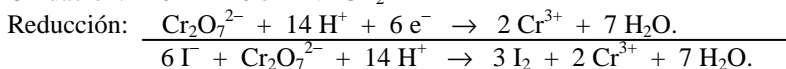
a) La ecuación iónica es: $\text{Cl}^- + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Cr}^{3+}$.

Las semirreacciones de oxidación-reducción que se producen son:

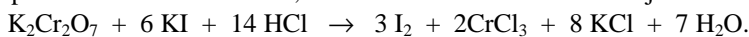
Oxidación: $2 \text{I}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{I}_2$



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



Sustituyendo los coeficientes obtenidos en la ecuación molecular, teniendo presente que los 14 protones pertenecen al ácido nítrico, se tiene la ecuación molecular ajustada:



b) Los moles de yoduro potásico que se gastan son:

$n(\text{KI}) = M \cdot V = 0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,2 \text{ L} = 0,1 \text{ moles}$;

Los moles de dicromato potásico de que se disponen son:

$n' = \frac{\text{gramos}}{\text{masamolar}} = \frac{6,5 \text{ g}}{284 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,022 \text{ moles}$.

Al ser la estequiometría de la reacción es 1 a 3, es decir, 1 mole de dicromato produce 3 moles de yodo, al ser el dicromato el reactivo limitante y ser sus moles inferior a un tercio que los de yodo, se obtienen los gramos de yodo que se obtienen, procediendo como se expone a continuación:

$0,022 \text{ moles } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \frac{3 \text{ moles } \text{I}_2}{1 \text{ mol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot \frac{254 \text{ g } \text{I}_2}{1 \text{ mol } \text{I}_2} = 16,76 \text{ g de } \text{I}_2$.

Resultado: b) 16,76 g de I₂.

PROBLEMA 5.- El etano (g) reacciona con oxígeno (g) para producir dióxido de carbono (g) y agua (l).

a) Calcula el valor de ΔH° molar para la combustión del etano.

b) Se introducen en un reactor de combustión 15 g de etano junto con el oxígeno contenido en una bombona de 5 L de capacidad a una presión de 10 atm a 298 K. Determina el reactivo limitante de la reacción y calcula el calor puesto en juego en la misma.

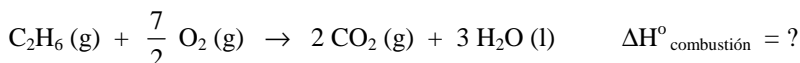
c) ¿A qué temperaturas (altas o bajas) será espontánea la reacción?

DATOS: $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;

ΔH_f° (kJ · mol⁻¹): $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) = -84,7$; $\text{CO}_2(\text{g}) = -393,5$; $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285,8$.

Solución:

a) La reacción de combustión del etano es:



Recordando que la entalpía de los elementos químicos es cero, la variación de entalpía de una reacción (calor de combustión por mol de combustible) se calcula, a partir de las entalpías de formación de las sustancias que en ella intervienen, por la expresión:

$\Delta H_r^\circ = \Delta H_c^\circ = \sum \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = 2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,8) - (-84,7) = -1.559,7 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, que es el calor desprendido al quemar 1 mol de etano.

b) Los moles de etano y oxígeno que se utilizan en la reacción son:

$n(\text{C}_2\text{H}_6) = \frac{\text{gramos}}{\text{masamolar}} = \frac{15 \text{ g}}{30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,5 \text{ moles}$.

$n(\text{O}_2) = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{10 \text{ atm} \cdot 5 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 2,05 \text{ moles}$.

La estequiometría de la reacción indica que 1 mol de etano reacciona con 2,5 moles de oxígeno, indicando los moles utilizados de cada reactivo, que el limitante es el etano, pues $0,5 \cdot 2 = 1,5$ moles inferior a los que se utilizan de oxígeno.

El calor desprendido al quemar 15 kg = $(15 \cdot 10^3 \text{ gramos})$ de etano será:

$15 \cdot 10^3 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_6 \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_6}{30 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_6} \cdot \frac{(-1.559,7 \text{ kJ})}{1 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_6} = -779.850 \text{ KJ}$.

c) Una reacción es espontánea cuando su variación de energía libre es menor que cero, es decir, cuando $\Delta G < 0$.

La variación de entropía, ΔS , en un proceso irreversible se determina por la expresión: $\Delta S > \frac{Q}{T} =$
 $= \frac{1.559,7 \text{ KJ}}{298 \text{ K}} = \frac{1.559,7 \text{ KJ}}{298 \text{ K}} = -5,23 \text{ KJ}$. Y como la variación de energía libre responde a la expresión:

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, sustituyendo valores y analizando, se deduce si la reacción es o no espontánea: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -1.559,7 \text{ KJ} - T \cdot -5,23 \text{ KJ}$. Solo para bajas temperaturas es espontánea la reacción, pues en estas condiciones $\Delta G < 0$.

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ = -1.559,7 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) El etano; $Q_d = -779.850 \text{ KJ}$; c) A temperatura baja.