

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Calcule el pH de las siguientes disoluciones:

a) Disolución acuosa de NaOH 0,5 M.

b) Disolución formada al mezclar 200 mL de una disolución de HCl 0,2 M y 100 mL de una disolución de NaOH 0,5 M. Considere los volúmenes aditivos.

Solución:

a) Como se trata de una base fuerte, se halla totalmente disociada en disolución:

$\text{NaOH (aq)} \rightleftharpoons \text{Na}^+ \text{(aq)} + \text{OH}^- \text{(aq)}$. La concentración de iones hidróxidos, OH^- , es igual a la concentración molar de la disolución, siendo el pOH de la misma: $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,5 = 0,3$, y el pH se obtiene de la relación $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, despejándolo y operando: $\text{pH} = 14 - 0,3 = 13,7$.

b) Se trata de una reacción de neutralización entre un ácido fuerte y una base fuerte:

$\text{NaOH (aq)} + \text{HCl (aq)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (l)} + \text{NaCl (aq)}$. Para conocer si la neutralización es o no completa, se determinan los moles de ácido y base para comprobar si uno de los reactivos se encuentra en exceso. Si no hay exceso de ningún reactivo, el pH de la disolución sería 7, pero si uno de los reactivos se encuentra en exceso, el pH dependerá del reactivo limitante.

Los moles de base añadidos son: $n(\text{NaOH}) = M \cdot V = 0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,05 \text{ moles}$.

Los moles de ácido añadidos son: $n'(\text{HCl}) = M' \cdot V' = 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,2 \text{ L} = 0,04 \text{ moles}$.

Al indicar la estequiometría de la reacción que el ácido y la base reaccionan mol a mol, ello pone de manifiesto que aparece un exceso de base en la disolución final, exactamente 0,05 moles – 0,04 moles = 0,01 moles, que al encontrarse disueltos en un volumen total de 0,3 L, la concentración de los iones

hidróxidos, OH^- , en la disolución es: $[\text{OH}^-] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,01 \text{ moles}}{0,3 \text{ L}} = 0,033 \text{ M}$, y el pH de la disolución:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \log 0,033 = 14 - 1,48 = 12,52$$

Resultado: a) pH NaOH = 13,7; b) pH = 12,52.

PROBLEMA 2.- En un recipiente cerrado de 400 mL en el que se ha hecho vacío, se introducen 2,032 g de I_2 y 1,280 g de Br_2 y se calienta hasta 150 °C, alcanzándose el siguiente equilibrio:



a) Calcula la presión total en el equilibrio.

b) Si en el equilibrio hay $1,43 \cdot 10^{-2}$ moles de IBr, calcula la concentración molar de cada una de las especies en el equilibrio y los valores de K_c y K_p a 150 °C.

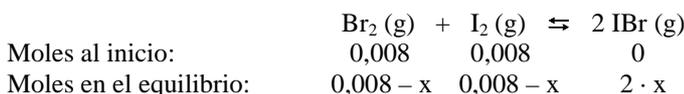
Datos: Masas atómicas: $A_r(\text{Br}) = 80 \text{ u}$; $A_r(\text{I}) = 127 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) Calculamos los moles iniciales de I_2 y Br_2 :

$$n(\text{I}_2) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{2,032 \text{ g}}{254 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,008 \text{ moles}; \quad n'(\text{Br}) = \frac{1,280 \text{ g}}{160 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,008 \text{ moles}.$$

Llamando x a los moles de yodo y bromo que reaccionan, los moles de cada una de las especies al inicio y en el equilibrio son:



Los moles totales en el equilibrio son: $n_t = 0,016 - 2 \cdot x + 2 \cdot x = 0,016 \text{ moles}$.

Despejando la presión de la ecuación de los gases ideales, llevando estos moles, sustituyendo las demás variables por sus valores y operando se tiene para la presión total el valor:

$$P_t \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow P_t = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,016 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 423 \text{ K}}{0,4 \text{ L}} = 1,387 \text{ atm}.$$

b) Como en el equilibrio hay $1,43 \cdot 10^{-2}$ moles de IBr, el valor de x en el equilibrio es:

$2 \cdot x = 1,43 \cdot 10^{-2}$ de donde $x = \frac{0,0143 \text{ moles}}{2} = 0,0072$ moles, y los moles de las demás especies en el equilibrio son: $\text{Br}_2 = \text{I}_2 = 0,008 \text{ moles} - 0,0072 \text{ moles} = 0,00085 \text{ moles}$, y la concentración de cada especie en el equilibrio es:

$$[\text{Br}_2] = [\text{I}_2] = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,00085 \text{ moles}}{0,4 \text{ L}} = 0,002 \text{ M}; \quad [\text{IBr}] = \frac{0,0143 \text{ moles}}{0,4 \text{ L}} = 0,036 \text{ M}.$$

Llevando estos valores de concentración a la constante de equilibrio K_c y operando se tiene el valor: $K_c = \frac{[\text{IBr}]^2}{[\text{Br}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{0,036^2}{0,002^2} = 324$, y de la relación entre las constantes de equilibrio se obtiene el

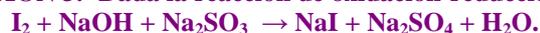
valor de K_p : $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, siendo $\Delta n = \text{moles productos gaseosos} - \text{moles reactivos gaseosos}$.

Luego, sustituyendo valores y operando, sabiendo que $\Delta n = 0$, resulta:

$$K_p = 324 \cdot (R \cdot T)^0 = 324 \cdot 1 = 324. \text{ Las constantes de equilibrio tienen el mismo valor.}$$

Resultado: $P_t = 1,387 \text{ atm}$; b) $[\text{Br}_2] = [\text{I}_2] = 0,002 \text{ M}$; $[\text{IBr}] = 0,036 \text{ M}$; b) $K_c = K_p = 324$.

CUESTIÓN 3.- Dada la reacción de oxidación-reducción:



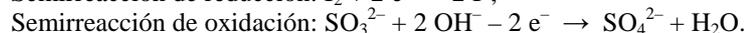
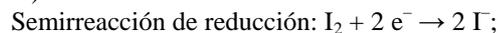
a) Explica cuál es el agente oxidante y cuál el agente reductor.

b) Ajusta la reacción mediante el método del ion-electrón.

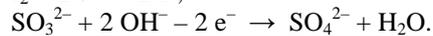
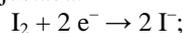
Solución:

a) El agente oxidante es el I_2 , que se reduce a I^- , oxidando el SO_3^{2-} a SO_4^{2-} . El agente reductor es el SO_3^{2-} , que se oxida a SO_4^{2-} , reduciendo el I_2 a I^- .

b) Las semirreacciones de oxido-reducción son:



Sumando las semirreacciones se eliminan los electrones intercambiados y queda la ecuación iónica ajustada:



$\text{I}_2 + \text{SO}_3^{2-} + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular queda ésta ajustada: $\text{I}_2 + 2 \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow 2 \text{NaI} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- Una disolución acuosa de HClO 0,2 M tiene un pH igual a 4,12. Calcula para dicho ácido:

a) Su grado de disociación.

b) Su constante de acidez.

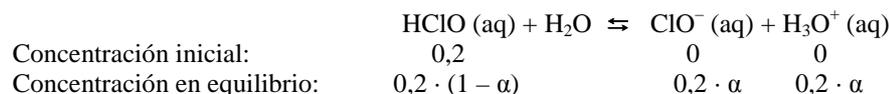
Datos: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

a) Al ser el pH de la disolución 4,12, la concentración de iones oxonios, H_3O^+ , es:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4,12} = 10^{0,88} \cdot 10^{-5} = 7,59 \cdot 10^{-5} \text{ M}.$$

Llamando α al grado de ionización, la concentración al inicio y en el equilibrio de las distintas especies es:



Como la concentración de iones oxonios se conoce, el valor del grado de ionización es:

$$0,2 \cdot \alpha = 7,59 \cdot 10^{-5} \text{ de donde } \alpha = \frac{7,59 \cdot 10^{-5}}{0,2} = 3,795 \cdot 10^{-4} = 0,03795 \text{ \%}.$$

b) Llevando la concentración de las distintas especies a la expresión de K_a y operando se halla su valor: $K_a = \frac{[ClO^-] \cdot [H_3O^+]}{[HClO]} = \frac{(0,2 \cdot 3,795 \cdot 10^{-4})^2}{0,2 \cdot (1 - 3,795 \cdot 10^{-4})} = 2,88 \cdot 10^{-8}$.

Resultado: a) $\alpha = 0,03795 \%$; b) $K_a = 2,88 \cdot 10^{-8}$.

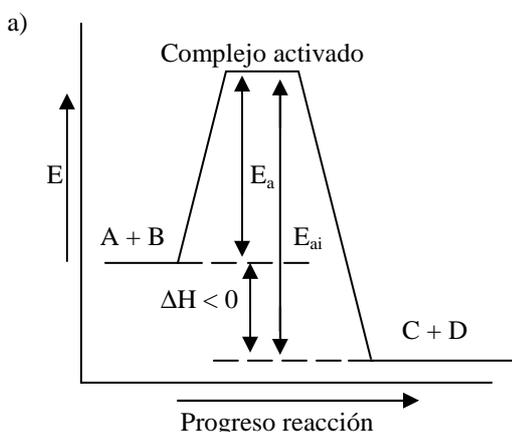
CUESTIÓN 3.- Considera la siguiente reacción química reversible: $A(g) + B(g) \leftrightarrow C(g) + D(g)$, cuyas energías de activación para la reacción directa (E_{ad}) e inversa (E_{ai}) son: $E_{ad} = 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $E_{ai} = 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) Representa la reacción en un diagrama de energía frente a avance de la reacción (diagrama entálpico o perfil de reacción), indicando la situación de reactivos, productos y complejo activado (estado de transición), las energías de activación (E_{ad} , E_{ai}) y la variación de entalpía de reacción (ΔH). $A + B$ Complejo activado (estado de transición) E_{ad} E_{ai} Energía Avance de la reacción ΔH .

b) Calcula ΔH y di si la reacción es endotérmica o exotérmica

c) ¿Qué efecto tendría la adición de un catalizador eficiente (un catalizador positivo), en la E_{ad} y en la ΔH .

Solución:



b) $\Delta H = E_{ad} - E_{ai} = 50 - 30 = 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Es una reacción endotérmica.

c) Disminuirá la E_{ad} , pero no la ΔH , porque sólo modifica el mecanismo de la reacción, pero no afecta a los estados inicial y final.

CUESTIÓN 4.- Se dispone de la siguiente pila galvánica:



a) Escribe las reacciones que tienen lugar en cada uno de los electrodos, identificándolos como cátodo o ánodo, así como la reacción global de la pila.

b) Calcula la fuerza electromotriz de la pila.

c) Calcula la variación de energía libre.

Datos: $E_o(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0,74 \text{ V}$; $E_o(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $F = 96.500 \text{ C}$.

Solución:

a) En el ánodo tiene lugar la semirreacción de oxidación: $\text{Cr} - 3e^- \rightarrow \text{Cr}^{3+}$. En el cátodo tiene lugar la semirreacción de reducción: $\text{Ag}^+ + 1e^- \rightarrow \text{Ag}$. La reacción global iónica o molecular de la pila son: $\text{Cr} + 3 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3 \text{Ag}$ (iónica) o $\text{Cr} + 3 \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 3 \text{Ag}$ (molecular).

b) La fuerza electromotriz es igual a $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,80 - (-0,74) = 1,54 \text{ V}$.

c) $G^\circ = -n \cdot E^\circ \cdot F = -3 \cdot 1,54 \cdot 96.500 = -445.830 \text{ J} = -445,83 \text{ KJ}$.