

OPCIÓN A

CUESTIÓN 2.- Considera la reacción exotérmica $A + B \rightleftharpoons C + D$. Razona por qué las siguientes afirmaciones son falsas para este equilibrio:

- a) Si la constante de equilibrio tiene un valor muy elevado es porque la reacción directa es muy rápida.
- b) Si aumenta la temperatura, la constante cinética de la reacción directa disminuye.
- c) El orden total de la reacción directa es igual a 3.
- d) Si se añade un catalizador, la constante de equilibrio aumenta.

Solución:

a) Falsa. La velocidad de reacción sólo sirve para alcanzar el estado de equilibrio con más o menos rapidez, pero para nada influye en el valor que pueda adquirir la constante de equilibrio, que únicamente depende del mayor o menor desplazamiento del equilibrio hacia un lado u otro.

b) Falsa. La constante cinética de la velocidad de reacción, según Arrhenius, se determina por la expresión $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, en la que se observa que si aumenta la temperatura, el exponente $\frac{-E_a}{R \cdot T}$ se hace mayor, aumenta la potencia $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, y en consecuencia, crece la constante cinética k.

c) Falsa. El orden total o global de una reacción química es la suma de los exponentes a los que se encuentran elevadas las concentraciones de los reactivos en la ecuación de velocidad. Al no conocerse la ecuación de velocidad no puede afirmarse que el orden total sea 3, pues los exponentes de las concentraciones se obtienen experimentalmente y no tienen por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos de la ecuación.

d) Falsa. Si se añade un catalizador positivo disminuye la energía de activación, y según la ecuación de Arrhenius, del apartado anterior, si E_a disminuye, el exponente $\frac{-E_a}{R \cdot T}$ aumenta, y la potencia $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ incrementa su valor, por lo que, la constante cinética k también aumenta el suyo, lo que indica que la velocidad de reacción se hace mayor, y como se dijo en el apartado a) el aumento de velocidad no influye en el valor de la constante de equilibrio.

CUESTIÓN 3.- Considera las siguientes bases orgánicas y sus valores de K_b indicados en la tabla:

Piridina	$K_b = 1,78 \cdot 10^{-9}$
Hidroxilamina	$K_b = 1,07 \cdot 10^{-8}$
Hidracina	$K_b = 1,70 \cdot 10^{-6}$

- a) Justifica cuál es la base más débil.
- b) Calcula la K_a del ácido conjugado de mayor fortaleza.
- c) Si se preparan disoluciones de igual concentración de dichas bases, justifica cuál de ellas será la de mayor pH.
- d) Escribe la reacción entre el hidróxido de sodio y el ácido etanoico. Nombra el producto formado.

Solución:

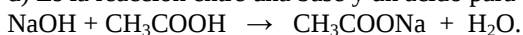
a) La fortaleza de una base viene determinada por el valor de su constante de basicidad. A mayor valor de K_b más fuerte es la base, mientras que a menor valor de K_b más débil es la base. De lo expuesto se deduce que la base más débil es la piridina, pues su K_b es el de menor valor.

b) De lo expuesto en el apartado anterior para las bases, también se cumple para los ácidos, es decir, un ácido es tanto más fuerte cuanto mayor sea el valor de su constante de acidez, y como el producto de las constantes ácida y básica de un ácido conjugado y su base es igual a K_w , es decir, $K_b \cdot K_a$

$$(\text{piridina}) = K_w \Rightarrow K_a(\text{piridina}) = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,78 \cdot 10^{-9}} = 5,62 \cdot 10^{-6}.$$

c) Las disoluciones preparadas se ionizarán, y como es de esperar, las de mayor valor de K_b serán las que se encuentren más disociadas, siendo mayor su concentración de iones OH^- en el equilibrio de ionización, y como se cumple que $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$, despejando $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en cada disolución se comprende que a mayor $[\text{OH}^-]$ menor es el valor de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ y, por ello, más grande es su pH; luego, la de mayor pH es la disolución formada con la base más fuerte, la de la hidracina, seguida de la hidroxilamina y la de menor pH es la piridina.

d) Es la reacción entre una base y un ácido para dar una sal más agua:



Acetato de sodio (etanoato de sodio).

PROBLEMA 4.- La levadura y otros microorganismos fermentan la glucosa a etanol y dióxido de carbono: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{s}) \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{l}) + 2 \text{CO}_2 (\text{g})$

a) Aplicando la ley de Hess, calcula la entalpía estándar de la reacción.

b) Calcula la energía desprendida en la obtención de 4,6 g de etanol a partir de glucosa.

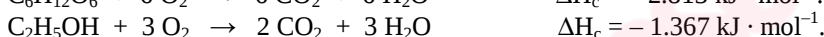
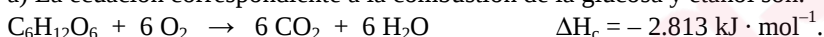
c) ¿Para qué temperaturas será espontánea la reacción? Razona la respuesta.

DATOS: Entalpías de combustión estándar ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$): glucosa = -2.813 ; etanol = -1.367 .

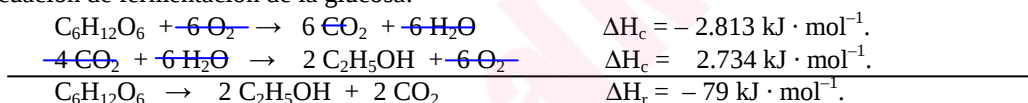
$A_r (\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r (\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r (\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

a) La ecuación correspondiente a la combustión de la glucosa y etanol son:



Multiplicando por 2 la ecuación de combustión del etanol y su entalpía, invirtiendo la ecuación y cambiando el signo a la entalpía, y sumando las ecuaciones que resultan, se obtiene la entalpía estándar de la ecuación de fermentación de la glucosa:



b) Si en la obtención de 2 moles de etanol se desprenden $79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, en la obtención de 4,6 g se desprenderán: $4,6 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}{46 \text{ g CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} \cdot \frac{-79 \text{ kJ}}{2 \text{ moles CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = -3,95 \text{ kJ}.$

c) Una reacción es espontánea cuando la energía de Gibbs es menor que cero, es decir, cuando $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$.

La ecuación química pone de manifiesto que se produce un aumento de la entropía del sistema, por lo que, al ser $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, al restar a una cantidad negativa otra ($-T \cdot \Delta S$), el resultado que se obtiene es siempre negativo, es decir, ΔG va a ser negativo para cualquier temperatura.

Resultado: a) $\Delta H_r = -79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $-3,95 \text{ kJ}$.

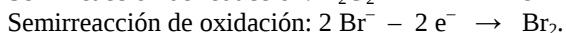
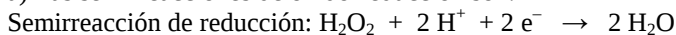
OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Ajusta las siguientes reacciones iónicas redox. Indica para cada caso el agente oxidante y el reductor.

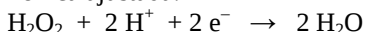


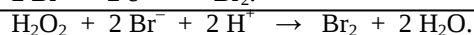
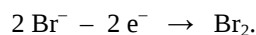
Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción son:

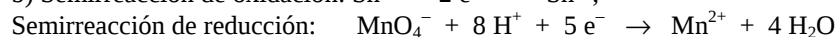
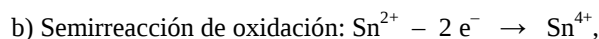


Sumando ambas semirreacciones para eliminar los electrones intercambiados, se tiene la ecuación iónica ajustada.

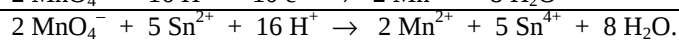
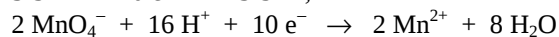
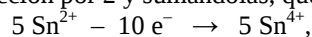




El agua oxigenada actúa como oxidante, reduciéndose, mientras que el anión bromuro se comporta como reductor, oxidándose.



Los electrones compartidos se eliminan multiplicando la semirreacción de oxidación por 5 y la de reducción por 2 y sumándolas, quedando la ecuación iónica ajustada.



El anión permanganato actúa como oxidante, reduciéndose, mientras que el catión Sn^{2+} se comporta como reductor, oxidándose.

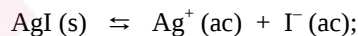
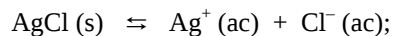
CUESTIÓN 2.- Para las sales cloruro de plata y yoduro de plata, cuyas constantes de producto de solubilidad, a 25 °C, son $1,6 \cdot 10^{-10}$ y $8 \cdot 10^{-17}$, respectivamente:

- Formula los equilibrios heterogéneos de disociación y escribe las expresiones para las constantes del producto de solubilidad de cada una de las sales indicadas, en función de sus solubilidades.
- Calcula la solubilidad de cada una de estas sales en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.
- ¿Qué efecto produce la adición de cloruro de sodio sobre una disolución saturada de cloruro de plata?
- ¿Cómo varía la solubilidad de la mayoría de las sales al aumentar la temperatura? Justifica la respuesta.

DATOS; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $A_r(\text{Ag}) = 108,0 \text{ u}$; $A_r(\text{I}) = 127,0 \text{ u}$.

Solución:

- a) El equilibrio de solubilidad para las sales es:



Si se llama S y S' a las solubilidades molares de los compuestos, las de los iones serán también S y S' por formarse un mol de cada uno de ellos a partir de un mol de sus respectivos compuestos. Como además, la solubilidad de cada ión indica su concentración molar, es decir, $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \text{S}$ para el compuesto AgCl y $[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-] = \text{S}'$ para el compuesto AgI, la expresión del producto de solubilidad de cada compuesto en función de sus solubilidades es:

$$K_{ps}(\text{AgCl}) = \text{S} \cdot \text{S} = \text{S}^2;$$

$$K'_{ps}(\text{AgI}) = \text{S}' \cdot \text{S}' = \text{S}'^2.$$

- b) Despejando la solubilidad de cada una de las expresiones anteriores, sustituyendo valores y operando se tiene:

$$\text{S} = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-10}} = 1,265 \cdot 10^{-5} \frac{\text{moles}}{\text{L}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \frac{143,5 \text{ g AgCl}}{1 \text{ mol AgCl}} = 1,82 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\text{S}' = \sqrt{K'_{ps}} = \sqrt{8 \cdot 10^{-17}} = 8,94 \cdot 10^{-9} \frac{\text{moles}}{\text{L}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \frac{235 \text{ g AgI}}{1 \text{ mol AgI}} = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

- c) Si al equilibrio se adiciona cloruro de sodio, NaCl, por efecto de ión común, cloruro, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda por aumentar su concentración, lo que provoca una disminución de la solubilidad del compuesto cloruro de plata.

- d) La disolución de la mayoría de las sales es un proceso endotérmico, por lo que, si se le comunica calor al sistema, aumentando la temperatura, el sistema responde desplazando el equilibrio en el sentido en el que se absorbe el calor suministrado, hacia la derecha, aumentando la solubilidad del compuesto poco soluble.

Resultado: b) $\text{S} = 1,82 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{S}' = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

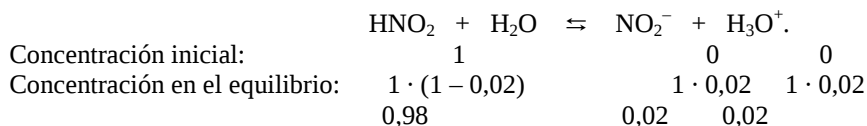
PROBLEMA 5.- Una disolución acuosa 1 M de ácido nitroso (HNO_2) tiene un 2% de ácido disociado. Calcula:

- a) La concentración de cada una de las especies presentes en el equilibrio.

- b) El pH de la disolución.
 c) El valor de K_a del ácido nitroso.
 d) Si la disolución se diluye 10 veces ¿cuál será el nuevo grado de disociación?

Solución:

a) La concentración de cada una de las especies al inicio y en el equilibrio de ionización es:



La concentración de cada especie en el equilibrio es: $[\text{HNO}_2] = 0,98 \text{ M}$; $[\text{NO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,02$

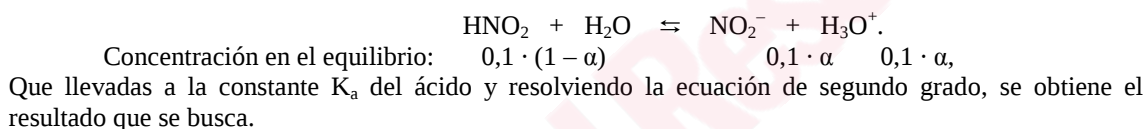
M.

b) El pH de la disolución es: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,02 = 1,7$.

c) Llevando las concentraciones anteriores a la constante ácida del nitroso y operando se obtiene

su valor: $K_a = \frac{[\text{NO}_2^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{0,02^2 \text{ M}^2}{0,98 \text{ M}} = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

d) Si 1 L de la disolución 1 M se diluye 10 veces, hasta los 10 L, la nueva concentración es 0,1 M, y siendo α el nuevo grado de disociación, la concentración de cada una de las especies en el equilibrio es:



$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]} \Rightarrow 4,1 \cdot 10^{-4} = \frac{0,1^2 \cdot \alpha^2}{0,1 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow 0,1 \cdot \alpha^2 + 4,1 \cdot 10^{-4} - 4,1 \cdot 10^{-4} = 0, \quad \text{que}$$

resuelta da el valor $\alpha = 0,06$ que en tanto por ciento es 6 %.

Resultado: a) $[\text{HNO}_2] = 0,98 \text{ M}$; $[\text{NO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,02 \text{ M}$; b) $\text{pH} = 1,7$; c) $K_a = 4,1 \cdot 10^{-4}$; d) $\alpha = 6 \%$.