

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- La solubilidad del hidróxido de cobre (II) en agua es $9,75 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Escribe el equilibrio de solubilidad del hidróxido de cobre (II) en agua.**
- Calcula su solubilidad molar.**
- Calcula el producto de solubilidad del hidróxido de cobre (II).**
- Justifica cómo varía la solubilidad del hidróxido de cobre (II) si se añade una disolución de hidróxido de sodio.**

Solución:

a) El equilibrio de disociación del hidróxido es: $\text{Cu(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{OH}^-$.

De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la base en disolución es $S \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$, la solubilidad de los iones Cu^{2+} es S , y la de los iones OH^- es $2 \cdot S$.

b) Para pasar la solubilidad del Mg(OH)_2 de $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ a $\text{moles} \cdot \text{L}^{-1}$, se multiplica la solubilidad dada por el factor de conversión g-mol:

$$\frac{9,75 \cdot 10^{-6} \text{ g Cu(OH)}_2}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu(OH)}_2}{97,5 \text{ g Mg(OH)}_2} = 10^{-7} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} (\text{M}).$$

c) El producto de solubilidad es:

$$K_{ps} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3 = 4 \cdot (10^{-7})^3 = 4 \cdot 10^{-21}.$$

b) Si se añade hidróxido de sodio a la disolución, como ésta base se encuentra totalmente ionizada, se está añadiendo a la disolución iones OH^- , incrementándose su concentración provocando que el equilibrio se desplace hacia la izquierda, hacia la formación del compuesto poco soluble, por lo que disminuye la solubilidad del compuesto Cu(OH)_2 .

Resultado: b) 10^{-7} m ; C) $K_{ps} = 4 \cdot 10^{-21}$; d) Disminuye la solubilidad.

PROBLEMA 2.- El ácido benzoico tiene un $\text{pK}_a = 4,2$.

a) **Calcula la concentración que debe tener una disolución de este ácido para que el pH sea 2,3.**

b) **Determina la masa de Ba(OH)_2 necesaria para neutralizar 25 mL de la disolución del apartado a).**

c) **Justifica si la disolución resultante del apartado b) presenta pH ácido, básico o neutro.**

DATOS: Masas atómicas: H = 1 u; O = 16 u; Ba = 137,3 u.

Solución:

a) La constante de acidez es: $K_a = 10^{-\text{pK}_a} = 10^{-4,2} = 10^{0,8} \cdot 10^{-5} = 6,3 \cdot 10^{-5}$, y la concentración de iones oxonios, H_3O^+ , es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,3} = 10^{0,7} \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Llamando C_a a la concentración inicial de ácido benzoico, las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio son:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$

Concentraciones en equilibrio: $C_a - 5 \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-3}$

que llevadas a la constante ácida, K_a , y operando, sale para C_a :

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} \Rightarrow 6,3 \cdot 10^{-5} = \frac{(5 \cdot 10^{-3})^2}{C_a - 5 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow C_a = \frac{5^2 \cdot 10^{-6} + 6,3 \cdot 5 \cdot 10^{-8}}{6,3 \cdot 10^{-5}} = 0,084 \text{ M}.$$

b) La reacción de neutralización es $\text{Ba(OH)}_2 + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \rightarrow \text{Ba(C}_6\text{H}_5\text{COO)}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ en la que 1 mol de base consume dos moles de ácido.

Los moles de ácido contenidos en los 25 mL de disolución son:

$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = M \cdot V = 0,084 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,025 \text{ L} = 0,0021 \text{ moles}$, por lo que, de lo expuesto en la estequiometría de la reacción, de base se consumirán la mitad de estos moles, 0,00105 moles, a los

que corresponden la masa $0,00105 \text{ moles} \cdot \frac{171,3 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,18 \text{ g}$.

c) Al ser la neutralización completa, en la disolución se encuentra la sal ionizada, y por ser el anión $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ la base conjugada relativamente fuerte del ácido débil $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, se hidroliza según el equilibrio $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{OOH} (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq})$, proporcionando un incremento de la concentración de iones OH^- que da a la disolución carácter básico.

Resultado: a) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = 0,084 \text{ M}$; b) $0,18 \text{ g Ba(OH)}_2$; c) Básico.

PROBLEMA 3.- Se preparan dos cubetas electrolíticas conectadas en serie. La primera contiene 1 L de una disolución de nitrato de plata 0,5 M y la segunda 2 L de una disolución de sulfato de cobre (II) 0,2 M.

a) Formula ambas sales y escribe las reacciones que se producen en el cátodo de ambas cubetas electrolíticas cuando se hace pasar una corriente eléctrica.

b) Sabiendo que en el cátodo de la primera se han depositado 3,0 g de plata, calcula los gramos de cobre que se depositarán en el cátodo de la segunda cubeta.

c) Calcula el tiempo que tardarán en depositarse dichas cantidades si la intensidad de corriente es de 2 A.

d) Transcurrido dicho tiempo, ¿cuántos moles de cada catión permanecen en disolución?

DATOS: $F = 96485 \text{ C}$. Masas atómicas: $\text{Cu} = 63,5 \text{ u}$; $\text{Ag} = 107,9 \text{ u}$.

Solución:

a) La fórmula de las sales que se va a someter a electrólisis son AgNO_3 y CuSO_4 .
La reacción que se produce en el cátodo de cada una de las cubas electrolíticas es:
 $\text{Ag}^+ + 1 \text{ e}^- \rightarrow \text{Ag}$; $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Cu}$.

b) Por ambas cubetas circula la misma cantidad de corriente eléctrica durante el mismo tiempo, por lo que, si circula un mol de electrones por la primera cubeta se depositará un mol de plata, mientras que por la segunda, al emplearse 2 electrones por átomo reducido, se depositará medio mol de cobre.

Luego, si en el cátodo de la primera cuba se depositan de plata los moles $\frac{3,0 \text{ g}}{107,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0278$, en la segunda cuba se depositarán de cobre 0,0139 moles, a los que corresponden la masa:

$$m = 0,0139 \text{ moles} \cdot \frac{63,5 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,883 \text{ g Cu.}$$

c) A partir de la ecuación deducida de las leyes de Faraday, se obtiene el tiempo necesario para que se deposite la cantidad de plata y cobre expuesto en el apartado anterior:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \Rightarrow t = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot I} = \frac{3 \text{ g} \cdot 1 \cdot 96500 \text{ A} \cdot \text{s}}{107,9 \text{ g} \cdot 2 \text{ A}} = 1.341,52 \text{ seg} = 22,36 \text{ minutos.}$$

d) La disolución de plata contiene 0,5 moles de catión plata y al depositarse 0,0278 moles de plata quedan sin depositar $0,5 - 0,0278 = 0,472$ moles, mientras que en la cuba de la disolución de cobre hay 0,4 moles de catión cobre y se han depositado 0,0139 moles, quedando en disolución $0,4 - 0,0139 = 0,386$ moles.

Resultado: b) $0,88 \text{ g Cu}$; c) $1.342,52 \text{ seg} = 22,36 \text{ min}$; d) $0,472 \text{ moles Ag}$ y $0,386 \text{ moles Cu}$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 2.- La reacción $\text{A} + 2 \text{ B} \rightarrow \text{C}$ que transcurre en fase gaseosa es una reacción elemental.

a) Formula la expresión de la ley de velocidad.

b) ¿Cuál es el orden de reacción respecto a B? ¿Cuál es el orden global?

c) Deduce las unidades de la constante cinética.

d) Justifica cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento de volumen a temperatura constante.

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 se corresponden con los coeficientes de los reactivos, la velocidad de reacción es: $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$.

b) Orden total de una reacción química es la suma de los exponentes a los que aparecen elevadas las concentraciones de los reactivos, $1 + 2 = 3$.

Orden parcial respecto de un reactivo es el exponente al que aparece elevada su concentración, 1 para el reactivo A y 2 para el B.

c) Despejando k de la expresión anterior y sustituyendo los valores de v , $[A]$ y $[B]$ se obtiene sus unidades. $K = \frac{v}{[A] \cdot [B]^2} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

d) Si el reactor en el que se produce la reacción es de volumen variable, un aumento de la presión origina una disminución del volumen, lo que se traduce en un aumento de la concentración de los reactivos y, por ser la velocidad directamente proporcional al producto de las concentraciones, su valor se incrementará. Si por el contrario disminuye la presión, aumenta el volumen, disminuye la concentración y se hace menor el valor de la velocidad.

PROBLEMA 1.- El yoduro de hidrógeno se descompone de acuerdo con la ecuación:

$2 \text{ HI (g)} \rightleftharpoons \text{H}_2 \text{ (g)} + \text{I}_2 \text{ (g)}$, siendo $K_c = 0,0156$ a 400°C . Se introducen 0,6 moles de HI en un matraz de 1 L de volumen y se calientan hasta 400°C , dejando que el sistema alcance el equilibrio. Calcula:

a) La concentración de cada especie en el equilibrio.

b) El valor de K_p .

c) La presión total en el equilibrio.

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

Solución:

a) Las moles iniciales y en el equilibrio de disociación del HI, llamando "x" a los moles que se disocian son:

	2 HI (g)	$\rightleftharpoons$	$\text{I}_2 \text{ (g)}$	+	$\text{H}_2 \text{ (g)}$
Moles iniciales:	0,6		0		0
Moles en el equilibrio:	$0,6 - 2 \cdot x$		x		x

Al ser el matraz de 1 L, las concentraciones de los gases coinciden numéricamente con los moles, luego, sustituyéndolos en la expresión de K_c sale para x:

$$K_c = \frac{[\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{HI}]^2} \Rightarrow 0,0156 = \frac{x^2 \text{ moles}^2}{(0,6 - 2 \cdot x)^2 \text{ moles}^2} \Rightarrow 0,97 \cdot x^2 + 0,0374 \cdot x - 0,0056 = 0, \text{ que}$$

resuelta proporciona para el valor: $x = 0,06$, siendo los moles y las concentraciones de las especies en el equilibrio:

$$[\text{HI}] = \frac{(0,6 - 2 \cdot 0,06) \text{ moles}}{1 \text{ L}} = 0,48 \text{ M}; \quad [\text{I}_2] = [\text{H}_2] = \frac{0,06 \text{ moles}}{1 \text{ L}} = 0,06 \text{ M}.$$

b) Las presiones parciales de cada gas en el equilibrio son:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{HI}} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,48 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 26,48 \text{ atm};$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{I}_2} = P_{\text{H}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,06 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 3,31 \text{ atm};$$

Sustituyendo estas presiones parciales en la expresión de K_p :

$$K_p = \frac{P_{\text{I}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{HI}}^2} = \frac{3,31^2 \text{ atm}^2}{26,48^2 \text{ atm}^2} = 0,0156.$$

Otra forma de obtener las presiones parciales es a partir de las fracciones molares.

INTÉNTALO. También puede utilizarse la relación $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ para calcular K_p . INTÉNTALO.

c) La presión total es la suma de las presiones parciales, siendo su valor:

$$P_t = 26,48 \text{ atm} + 3,31 \text{ atm} + 3,31 \text{ atm} = 33,1 \text{ atm}.$$

También puede utilizarse la ecuación de los gases ideales para obtenerla.

Resultado: a) $[HI] = 0,48 \text{ M}$; $[I_2] = [H_2] = 0,06 \text{ M}$; b) $K_p = 0,0156$; c) $P_t = 33,1 \text{ atm}$.

PROBLEMA 2.- El NCl_3 se puede obtener según la reacción:

$\text{NH}_3(\text{g}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NCl}_3(\text{g}) + 3 \text{HCl}(\text{g})$. Si se liberan 15,5 kJ cuando reacciona totalmente 1 L de NH_3 , medido a 25 °C y 0,75 atm, calcula:

a) ΔH° de la reacción de obtención de NCl_3 descrita en el enunciado.

b) ΔH_f° para el NCl_3 .

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$: $\text{NH}_3 = -46,1$; $\text{HCl} = -92,3$.

Solución:

a) A 1 L de NH_3 en las condiciones dadas le corresponden los moles:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \Rightarrow n = \frac{0,75 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 0,03 \text{ moles}.$$

Si en la reacción de formación del NCl_3 se liberan 15,5 kJ cuando se consumen 0,03 moles de NH_3 , cuando se emplee 1 mol de amoníaco se desprenderán $15,5 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{NH}_3}{0,03 \text{ moles } \text{NH}_3} = 516,67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, que por ser energía liberada lleva signo menos, es decir, $-516,67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b) La entalpía de reacción se obtiene de la expresión: $\Delta H_r^\circ = \sum n \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = \Delta H_f^\circ (\text{NCl}_3) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{HCl}) - \Delta H_f^\circ (\text{NH}_3)$ y despejando la entalpía de formación del NCl_3 , sustituyendo valores y operando se obtiene su valor:

$$\Delta H_f^\circ (\text{NCl}_3) = \Delta H_r^\circ - 3 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{HCl}) + \Delta H_f^\circ (\text{NH}_3) = -516,67 \text{ kJ} - 3 \cdot (-92,3) \text{ kJ} + (-46,1) \text{ kJ} = -285,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ = -516,67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $\Delta H_f^\circ (\text{NCl}_3) = -285,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.