

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Para la reacción $2 \text{NO (g)} \rightleftharpoons \text{N}_2 \text{(g)} + \text{O}_2 \text{(g)}$ $\Delta H = -182 \text{ kJ}$.

Indica razonadamente si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- a) La constante de equilibrio aumenta al adicionar NO.
- b) Una disminución de temperatura favorece la obtención de N_2 y O_2 .

Solución:

a) Falso. Al adicionar NO aumenta su concentración, lo que provoca la descomposición de moléculas de NO para producir más moléculas de N_2 y O_2 y alcanzar un nuevo equilibrio al desplazarse éste hacia la derecha, permaneciendo constante el valor de dicha constante.

b) Al disminuir la temperatura, retirar calor, en una reacción exotérmica, la reacción responde desplazando el equilibrio en el sentido en el que se produce un desprendimiento de calor, por lo que este hecho favorece la producción de N_2 y O_2 .

PROBLEMA 1.- La constante K_b del NH_3 , es igual a $1,8 \cdot 10^{-5}$ a 25°C . Determina:

- a) La concentración de las especies iónicas en una disolución 0,2 M de amoníaco.
- b) El pH de la disolución y el grado de disociación del amoníaco.

Solución:

a) El amoníaco es una base débil que se encuentra poco disociada, siendo las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio, considerando que se disocian " x " moles $\cdot \text{L}^{-1}$ de NH_3 :

$\text{NH}_3 \text{(aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ \text{(aq)} + \text{OH}^- \text{(aq)}$

Concentración en el equilibrio: $0,2 - x$ x x

que sustituidas en la constante básica del amoníaco, K_b , proporciona el valor de " x " despreciándola en el denominador, por ser su valor muy pequeño frente a 0,2, y operando:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,2 - x} \Rightarrow x = \sqrt{1,8 \cdot 0,2 \cdot 10^{-5}} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

La concentración de las especies iónicas en el equilibrio son:

$$[\text{NH}_3] = 0,2 - 0,0019 = 0,198 \text{ M}; \quad [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

b) Al ser $1,9 \cdot 10^{-3}$ la concentración de los iones OH^- , se determina su pOH y de la relación: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, el pH de la disolución: $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 1,9 \cdot 10^{-3} = 3 - 0,279 = 2,721$, siendo el pH: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,721 = 11,279$.

El grado de disociación se obtiene dividiendo los moles o concentración disociados x entre los moles o concentración iniciales, y multiplicando el resultado obtenido por 100:

$$\alpha = \frac{1,9 \cdot 10^{-3}}{0,2} \cdot 100 = 0,95 \, \%.$$

También se puede obtener α directamente a partir de las concentraciones de las especies en el equilibrio:

$\text{NH}_3 \text{(aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ \text{(aq)} + \text{OH}^- \text{(aq)}$

Concentraciones en el equilibrio: $0,2 \cdot (1 - \alpha)$ $0,2 \cdot \alpha$ $0,2 \cdot \alpha$

que llevadas a la constante de equilibrio, despreciando α en el denominador frente a 1 y operando, sale el valor del grado de disociación del amoníaco α .

Resultado: a) $[\text{NH}_3] = 0,198 \text{ M}$; $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; b) $\text{pH} = 11,279$; $\alpha = 0,95 \, \%$.

PROBLEMA 2.- Una muestra de un metal se disuelve en ácido clorhídrico y se realiza la electrólisis de la disolución. Cuando han pasado por la célula electrolítica 3215 C, se encuentra que en el cátodo se han depositado 1,74 g de metal. Calcula:

- a) La carga del ión metálico.
- b) El volumen de cloro desprendido medido en condiciones normales.

DATOS: $1 \text{ F} = 96500 \text{ C}$; $A_r \text{ (metal)} = 157,2 \text{ u}$.

Solución:

a) En el cátodo se produce la reducción del metal según la semirreacción $M^{z+} + z e^- \rightarrow M$

Aplicando la ecuación deducida de las leyes de Faraday:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} \Rightarrow 1,74 \text{ g} = \frac{157 \text{ g} \cdot 3215 \text{ C}}{z \cdot 96500 \text{ C}} \Rightarrow z = \frac{157 \cdot 3215}{1,74 \cdot 96500} = 3 \text{ electrones}$$

El ión metálico tiene una carga +3, es decir, el ión es M^{3+} .

b) En el ánodo se oxidan los iones Cl^- según la semirreacción $2 Cl^- - 2 e^- \rightarrow Cl_2$ y aplicando nuevamente la ecuación deducida de las leyes de Faraday:

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} = \frac{71 \text{ g} \cdot 3215 \text{ C}}{2 \cdot 96500 \text{ C}} = 1,183 \text{ g de } Cl_2 \text{ que corresponden a } \frac{1,183 \text{ g}}{71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0167 \text{ moles.}$$

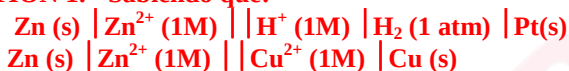
A partir de la ecuación de estado de los gases ideales se tiene:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,0167 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 0,374 \text{ L}$$

Resultado: a) 3 electrones; b) 0,374 L.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Sabiendo que:



$$E^\circ_{\text{pila}} = 0,76 \text{ V.}$$

$$E^\circ_{\text{pila}} = 1,10 \text{ V.}$$

Calcula los siguientes potenciales estándar de reducción:

a) $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ y b) $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$.

Solución:

a) En la primera pila el cinc es el electrodo negativo (ánodo) y el estándar de hidrógeno el positivo (cátodo), por lo que a partir del potencial o fuerza electromotriz de la pila y el potencial estándar del hidrógeno 0,00 V, se puede calcular el potencial estándar de reducción del par Zn^{2+}/Zn .

$$\text{Como } E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} \Rightarrow E^\circ_{\text{ánodo}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{pila}} = 0,00 \text{ V} - 0,76 \text{ V} = -0,76 \text{ V.}$$

b) En esta pila, el electrodo negativo es el cinc y el positivo el cobre. Procediendo igual que en el apartado anterior por conocer el potencial estándar de reducción del par Zn^{2+}/Zn , se tiene para el par Cu^{2+}/Cu :

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} \Rightarrow E^\circ_{\text{cátodo}} = E^\circ_{\text{pila}} + E^\circ_{\text{ánodo}} = 1,10 \text{ V} + (-0,76 \text{ V}) = 0,34 \text{ V.}$$

Resultado: a) $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; b) $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,36 \text{ V}$.

CUESTIÓN 2.- Razona la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

- a) A igual molaridad, cuanto más débil es un ácido menor es el pH de sus disoluciones.**
- b) A un ácido fuerte le corresponde una base conjugada débil.**
- c) No existen disoluciones diluidas de un ácido fuerte.**

Solución:

a) Falso. Un ácido es más fuerte cuanto menor es su pH, por lo que, mientras más débil sea un ácido, su pH tendrá un mayor valor. La razón de ello se encuentra en que mientras más débil es un ácido, menor es la concentración de los iones H_3O^+ , y como el $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$, a menor valor de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, le corresponde un mayor valor de su pH.

b) Verdadero. Si el ácido es fuerte, en disolución acuosa tiene una gran tendencia a ceder un protón al agua, estando el equilibrio muy desplazado en el sentido de la disociación, por lo que su base conjugada, tendrá muy poca capacidad para aceptar un protón y revertir el equilibrio.

c) Falso. La dilución de una disolución no depende de la mayor o menor fortaleza de un ácido, sino del número de moles del mismo disueltos en un volumen dado de disolución. Si se disuelve poca cantidad de un ácido fuerte en un gran volumen de agua, la disolución es diluida.

PROBLEMA 1.- El sulfuro de cinc al tratarlo con oxígeno reacciona según:



Si las entalpías de formación de las diferentes especies son:

$$\Delta H_f^\circ (\text{ZnS}) = -184,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta H_f^\circ (\text{ZnO}) = -349,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta H_f^\circ (\text{SO}_2) = -70,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) ¿Cuál será el calor, a presión constante de 1 atm, que se desprenderá cuando reaccionen 17 g de sulfuro de cinc con exceso de oxígeno?

b) ¿Cuántos litros de SO₂, medidos a 25 °C y 1 atm, se obtendrán?

DATOS: A_r (S) = 32 u; A_r (O) = 16 u; R = 0,082 atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹.

Solución:

$$M (\text{ZnS}) = 97,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M (\text{SO}_2) = 64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) La variación de entalpía estándar de reacción es:

$$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta H_r^\circ = 2 \text{ moles} \cdot [(-349,3) + (-70,9)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \text{ moles} \cdot (-184,1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -472,2 \text{ kJ}.$$

Multiplicando la masa de ZnS por la relación de equivalencia mol-gramos y por la relación ΔH_r° -moles ZnS se obtiene el calor desprendido en la reacción:

$$17 \text{ g ZnS} \cdot \frac{1 \text{ mol ZnS}}{97,4 \text{ g ZnS}} \cdot \frac{-472,2 \text{ kJ}}{2 \text{ moles ZnS}} = -41,21 \text{ kJ}.$$

b) Multiplicando la masa de ZnS por la relación de equivalencia mol-gramos y por la relación molar SO₂-ZnS, y aplicando la ecuación de estado de los gases ideales a los moles obtenidos, se hallan

$$\text{los litros de dióxido de azufre desprendidos: } 17 \text{ g ZnS} \cdot \frac{1 \text{ mol ZnS}}{97,4 \text{ g ZnS}} \cdot \frac{2 \text{ moles SO}_2}{2 \text{ moles ZnS}} = 0,175 \text{ moles SO}_2, \text{ que}$$

llevados a la ecuación de estado de los gases proporcionan el volumen que les corresponde:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,175 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 4,28 \text{ L}.$$

Resultado: a) - 41,21 kJ; b) 4,28 L.