

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Justifica si es verdadera o falsa la siguiente afirmación: el fluoruro de hidrógeno tiene un punto de fusión mayor que el cloruro de hidrógeno.

b) Haz un esquema del ciclo de Born-Haber para el cloruro de magnesio y determina el valor de la afinidad electrónica del cloro a partir de los siguientes datos:

$\Delta H_f^\circ \text{MgCl}_2 = -642 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H^\circ \text{sublimación Mg} = 151 \text{ kJ/mol}$; $1^\circ \text{EI Mg} = 738 \text{ kJ/mol}$;

$2^\circ \text{EI Mg} = 1.451 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H^\circ \text{disociación Cl}_2 = 242,4 \text{ kJ/mol}$;

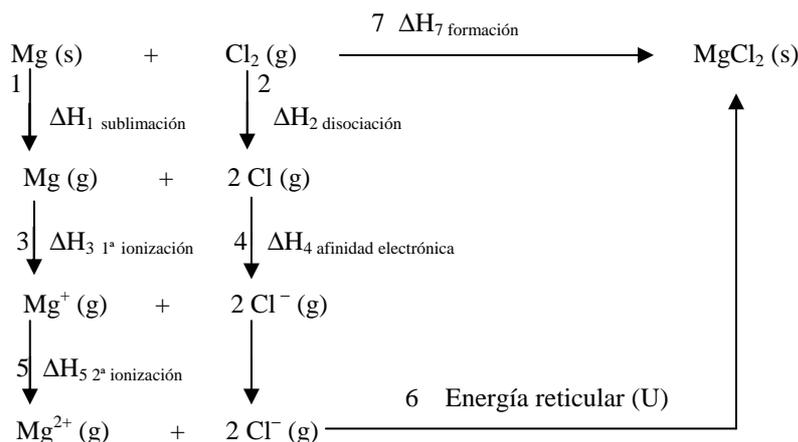
Energía reticular $\text{MgCl}_2 \text{ Ur} = -2.529 \text{ kJ/mol}$.

Solución:

a) Al bajar en el grupo de los halógenos disminuye el valor de su electronegatividad, por lo que el enlace H – halógeno se va haciendo cada vez menos polar, disminuyendo las fuerzas atractivas entre las moléculas polares, y aumentando las fuerzas intermoleculares de Van der Waals, que al crecer con el volumen molar o masa molecular, superando a las dipolares, es la responsable de la tendencia creciente de los puntos de fusión de los halogenuros de hidrógeno con el tamaño molecular.

La excepción del valor tan elevado del punto de fusión del HF, se debe a que sus moléculas se unen por enlaces de hidrógeno, mucho más fuerte que las fuerzas dipolares y de Van der Waals, pues el átomo de hidrógeno, al unirse a un átomo muy electronegativo y de pequeño radio atómico, constituye un polo positivo muy intenso que se une electrostáticamente con un par de electrones no compartidos del átomo de flúor de otra molécula vecina, unión que se conoce como enlace de hidrógeno.

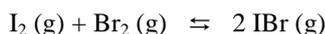
b)



La energía reticular se obtiene despejándola de la ecuación:

$\Delta H_{7f} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + U$; y como lo que hay que determinar es el valor de la afinidad electrónica, despejándola de la expresión anterior, sustituyendo valores y operando se obtiene su valor: $\Delta H_4 = \Delta H_{7f} - (\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + U + \Delta H_5) = -642 - (151 + 738 + 1.451 + 242,4 - 2.529) = 695,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

PROBLEMA 1.- En un recipiente cerrado de 400 mL, en el que se ha hecho el vacío, se introducen 2,032 g de yodo (I_2) y 1,280 g de bromo (Br_2). Se eleva la temperatura a 150°C y se alcanza el equilibrio:



a) Calcula K_p para este equilibrio a 150°C .

b) Calcula la presión total en el equilibrio.

c) Determina la masa de yodo que queda en el equilibrio.

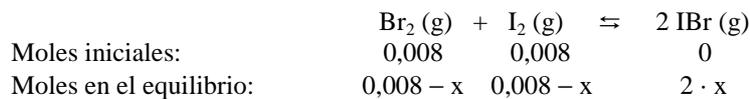
DATOS: $K_c(150^\circ \text{C}) = 280$; $A_r(\text{I}) = 126,9 \text{ u}$; $A_r(\text{Br}) = 79,9 \text{ u}$.

Solución:

b) La relación entre las constantes de equilibrio K_c y K_p es: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, en donde Δn es la diferencia entre los moles gaseosos de los productos y reactivos de la reacción, que en este caso vale:

$\Delta n = 2 - 2 = 0$, por lo que el valor de K_p es: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^0 \Rightarrow K_p = K_c = 280$.

b) Lo moles de yodo y bromo que se introducen en el reactor son: $n(I_2) = 2,032 \text{ g}/254 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,008 \text{ moles}$; $n(Br_2) = 1,280 \text{ g}/160 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,008 \text{ moles}$. Los moles de cada sustancia al inicio y en el equilibrio, suponiendo que de I_2 y Br_2 reaccionan "x" moles, son:



La concentración en el equilibrio de cada sustancia es:

$$[Br_2] = [I_2] = \frac{(0,008 - x) \text{ moles}}{0,4 L} M; \quad [IBr] = \frac{2 \cdot x \text{ moles}}{0,4 L} = 5 \cdot x M.$$

Levando estos valores a la constante de equilibrio K_c , sustituyendo valores y resolviendo, se obtiene el valor de x: $K_c = \frac{[IBr]^2}{[I_2] \cdot [Br_2]}$ de donde $280 = \frac{25 \cdot x^2}{(0,008 - x)^2} \Rightarrow 280 = \frac{25 \cdot x^2}{0,008^2 + x^2 - 2 \cdot 0,008 \cdot x} = \frac{276 \cdot x^2 - 4,48 \cdot x + 0,018}{0,4^2} = 0$, que resuelta proporciona para x el valor 0,0073 moles.

Los moles totales en el equilibrio son: $n_t = 0,0007 + 0,0007 + 0,0146 = 0,016 \text{ moles}$, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales, después de despejar la presión, sustituir las demás variables por sus valores y operar, sale:

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

c) En el equilibrio queda de yodo sin reaccionar $0,008 \text{ moles} - 0,0073 \text{ moles} = 0,0007 \text{ moles}$, a los que corresponden la masa: $0,0007 \text{ moles} \cdot 254 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,178 \text{ g } I_2$.

Resultado: a) $K_p = 280$; b) $P_t = 1,387 \text{ atm}$; c) $0,178 \text{ g } I_2$.

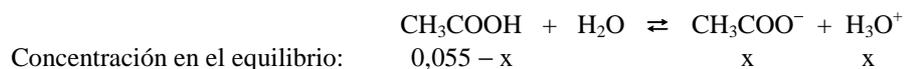
PROBLEMA 2.- Se tiene una disolución de ácido acético (CH_3COOH) 0,055 M. $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ Calcula:

- El pH de la disolución.
- El grado de disociación del ácido.
- La molaridad que debería tener una disolución de HCl para que su pH fuese igual al del ácido acético anterior.

Solución:

a) La ecuación de la ionización del ácido es: $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$.

Si x es la concentración de ácido que se disocia, la de las distintas especies en el equilibrio son:



Sustituyendo estas concentraciones en la constante de acidez del ácido:

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,055 - x}, \text{ despreciando } x \text{ en el denominador y operando se tiene el}$$

valor de x: $x = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,055} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Luego, el pH es: $\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log (0,001) = 3$.

b) El grado de ionización es: $\alpha = (0,001/0,055) \cdot 100 = 1,81 \%$.

c) El ácido clorhídrico es fuerte y en disolución se encuentra totalmente ionizado, por lo que su disolución, para que presente el mismo pH que la disolución del ácido acético, ha de contener la misma concentración de iones oxonios, es decir, $[H_3O^+] = 0,001 \text{ M}$, que es a su vez la concentración de la disolución de ácido clorhídrico.

Resultado: a) $\text{pH} = 3$; b) $\alpha = 1,81 \%$; c) $[HCl] = 0,001 \text{ M}$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 2.- La velocidad de la reacción $A + 2 B \rightarrow C$ en fase gaseosa solo depende de la temperatura y de la concentración de A, de manera que si se duplica la concentración de A, la velocidad también se duplica.

- Justifica para qué reactivo cambia más deprisa la concentración.
- Escribe la ecuación de velocidad y determina los órdenes parciales respecto de A y de B.
- Indica las unidades de la velocidad de reacción y de la constante de velocidad.
- Justifica cómo afectará a la velocidad de reacción una disminución del volumen a temperatura constante.

Solución:

a) Puesto que de la estequiometría de la reacción se desprende, que por cada mol de A que reacciona se consumen 2 moles de B, para este reactivo se produce un cambio de concentración más rápido.

b) Si la velocidad de reacción sólo depende de la concentración del reactivo A, aparte de también depender de la temperatura, y se duplica su valor al duplicar la concentración de A, el orden de reacción respecto a este reactivo es 1. La ecuación cinética de la reacción es: $v = k \cdot [A]$.

Por no depender la velocidad de reacción de la concentración de B, el orden de reacción respecto a este reactivo es cero. La ecuación cinética de la reacción es: $v = k \cdot [B]^0$.

c) Las unidades de la velocidad de reacción son $\text{moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Despejando de la ecuación cinética la constante de velocidad, sustituyendo las variables que se conocen por sus unidades y operando, se obtienen las unidades de dicha constante:

$$k = \frac{v}{[A]} = \frac{\text{moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{moles} \cdot \text{L}^{-1}} = \text{s}^{-1}.$$

d) Si la temperatura se mantiene constante, la velocidad de reacción depende únicamente de la concentración de A, y como al disminuir el volumen se produce un aumento de la concentración de este reactivo, la velocidad de la reacción experimenta un aumento de valor.

PROBLEMA 1.- Una disolución saturada de bromato de plata (AgBrO_3) se prepara disolviendo 1,75 g de esta sal en agua hasta 250 mL.

- Calcula el K_{ps} del bromato de plata.
- Indica, realizando los cálculos necesarios, qué sucederá si:
 - Se añaden 1,5 g de bromato de sodio soluble.
 - Se añaden 1,5 g de bromato de plata sólido.

DATOS: $A_r(\text{Ag}) = 108 \text{ u}$; $A_r(\text{Br}) = 80 \text{ u}$.

Solución:

a) La solubilidad del bromato de plata es: $[\text{AgBrO}_3] = \frac{1,75 \text{ g}}{\frac{236 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,25 \text{ L}}} = 0,03 \text{ M}$,

Al ser su equilibrio de solubilidad: $\text{AgBrO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{BrO}_3^-(\text{aq})$, donde la solubilidad de los iones plata y bromato es S, la misma que la de la sal, resulta que el producto de solubilidad del hidróxido es: $K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{BrO}_3^-] = S \cdot S = S^2 = 0,03 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,03 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} = 0,0009 = 9 \cdot 10^{-4}$.

b) i) Si se añade 1,5 g de bromato de sodio, sal muy soluble, la concentración del anión bromato, BrO_3^- , es casi exclusiva del bromato de sodio y, por efecto del ion común, el equilibrio de solubilidad se desplaza hacia la izquierda, produciéndose más cantidad de compuesto poco soluble, AgBrO_3 .

En efecto, se añaden a la disolución $\frac{1,5 \text{ g}}{151 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,00636$ moles del anión bromato, que al encontrarse disueltos en un volumen de 250 mL, adquiere una concentración:

$$M = \frac{0,00636 \text{ moles}}{0,250 \text{ L}} = 0,039 \text{ M, siendo el valor del producto iónico del compuesto poco soluble:}$$

$Q = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{BrO}_3^-] = 0,03 \text{ M} \cdot 0,039 \text{ M} = 0,00117$, superior al verdadero y, por ello, se desplaza el equilibrio hacia la izquierda, hacia la formación del compuesto poco soluble.

ii) No ocurre nada importante, pues un exceso de compuesto poco soluble no influye en el equilibrio de ionización.

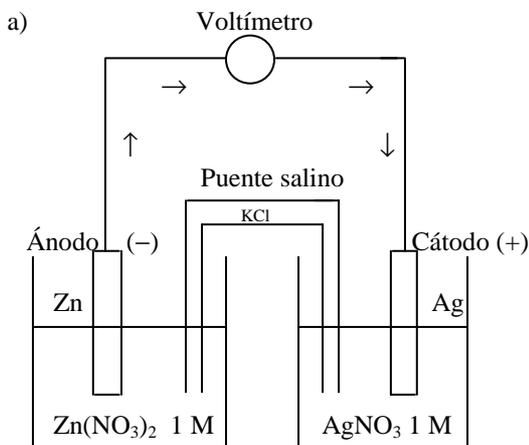
Resultado: a) $K_{ps} = 9 \cdot 10^{-4}$; b) i) Hay precipitación; ii) No se altera el equilibrio.

CUESTIÓN 2.- Se construye una pila galvánica introduciendo un electrodo de cobre en una disolución 1 M de nitrato de cobre (II) y un electrodo de plata en una disolución 1 M de nitrato de plata.

- Haz un dibujo con el montaje de la pila.
- Explica la función del puente salino.
- Escribe las reacciones que tienen lugar en el ánodo y cátodo.
- Escribe la reacción global y calcula la fuerza electromotriz.

DATOS: $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$.

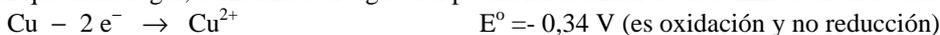
Solución:



b) En el puente salino se coloca una disolución de un electrolito inerte, cuya misión es cerrar el circuito y mantener la neutralidad eléctrica de las disoluciones anódica y catódica. Para nada aparecen los electrones por el puente salino.

c) La reacción que se produce en el ánodo es: $\text{Cu} - 2 e^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$
y la que tiene lugar en el cátodo es: $\text{Ag}^+ + 1 e^- \rightarrow \text{Ag}$

d) Para calcular la fuerza electromotriz de la pila se establecen las semirreacciones de oxidoreducción que tiene lugar, cambiando el signo del potencial estándar de la semirreacción de oxidación:



Multiplicando la semirreacción por 2 para igualar los electrones intercambiados y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la fuerza electromotriz de la pila:

