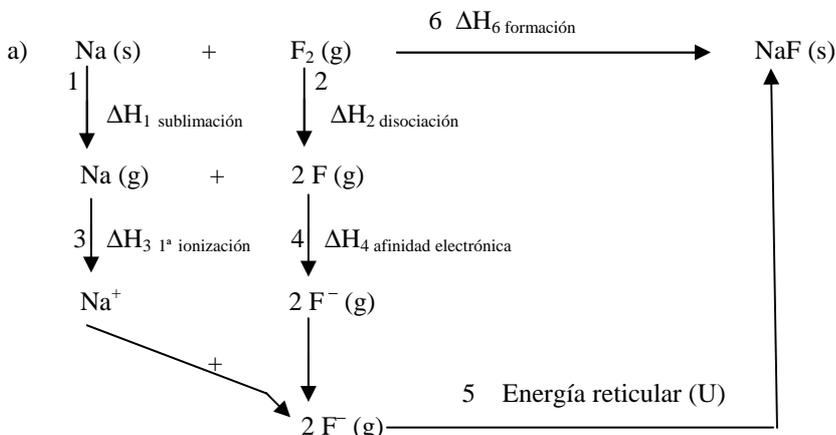


PREGUNTA 1.- a) Representa de manera esquemática el ciclo de Born-Haber para el fluoruro de sodio sólido. Indica cuáles son las energías asociadas a cada etapa del mismo y, a partir de estas, escribe la expresión matemática para el cálculo de la energía de red del fluoruro de sodio sólido.

b) Ordena razonadamente las energías de red (en valor absoluto) de los haluros de sodio.

Solución:



La energía reticular o de red se obtiene despejándola de la ecuación:

$$\Delta H_{6f} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + U \Rightarrow U = \Delta H_{6f} - (\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4)$$

b) La energía de red o reticular de los haluros de sodio, es directamente proporcional al valor de las cargas de los iones, e inversamente proporcional a la distancia entre sus núcleos. Como la carga de los iones es siempre la misma, esta energía disminuye en valor absoluto al ir creciendo la distancia que separan los núcleos de los iones al ir bajando en el grupo de los halógenos. El orden decreciente de la energía de red de estos compuestos es: $\text{NaI} < \text{NaBr} < \text{NaCl} < \text{NaF}$.

Resultado: b) $\text{NaI} < \text{NaBr} < \text{NaCl} < \text{NaF}$.

PREGUNTA 2.- Cuando se lleva a cabo la síntesis de amoníaco a una determinada temperatura y 50 atm de presión total a partir de cantidades estequiométricas de dihidrógeno y dinitrógeno, el porcentaje en volumen de amoníaco en equilibrio es del 15 %: $\text{N}_2 \text{ (g)} + 3 \text{ H}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ NH}_3 \text{ (g)}$.

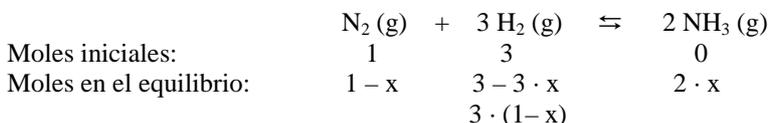
a) Calcula la composición volumétrica de los gases en equilibrio.

b) Determina las presiones parciales de todos los componentes en equilibrio.

c) Calcula la constante de equilibrio K_p a esa temperatura.

Solución:

a) Según la estequiometría de la reacción, si por cada mol de N_2 reaccionan x moles, de H_2 reaccionan $3 \cdot x$ moles y se forman $2 \cdot x$ moles de NH_3 . Luego, los moles de cada una de las especies al inicio y en el equilibrio son:



Los $2 \cdot x$ moles de amoníaco son el 15 % del volumen en el equilibrio, mientras que el volumen de los $4 \cdot (1 - x)$ moles de N_2 e H_2 constituyen el 85 % del volumen restante, es decir, $\frac{85}{4} = 21,25$ %, que es el volumen del N_2 y $85 - 21,25 = 63,75$ % que es el volumen del H_2 . Luego, la composición volumétrica de los gases en el equilibrio es:

$$\text{NH}_3 \text{ (g)} = 15 \% ; \quad \text{N}_2 \text{ (g)} = 21,25 \% ; \quad \text{H}_2 \text{ (g)} = 63,75 \%$$

b) La presión parcial de un gas se obtiene a partir de la presión total de la mezcla gaseosa y el volumen que ocupa cada gas: $P_{(\text{NH}_3)} = 50 \text{ atm} \cdot 0,15 = 7,5 \text{ atm}$; $P_{(\text{N}_2)} = 50 \text{ atm} \cdot 0,2125 = 10,625 \text{ atm}$; $P_{(\text{H}_2)} = 50 \text{ atm} \cdot 0,6375 = 31,875 \text{ atm}$.

c) Sustituyendo los valores de las presiones parciales de cada gas en la constante de equilibrio K_p y operando se tiene su valor:

$$K_p = \frac{P^2[NH_3]}{P[N_2] \cdot P^3[H_2]} = \frac{7,5^2 \text{ atm}^2}{10,625 \text{ atm} \cdot 31,875^3 \text{ atm}^3} = 1,63 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-2}.$$

Resultado: a) NH_3 (g) = 15 %; N_2 (g) = 21,25 %; H_2 (g) = 63,75 %; b) $P_{(NH_3)} = 7,5 \text{ atm}$; $P_{(N_2)} = 10,625 \text{ atm}$; $P_{(H_2)} = 31,875 \text{ atm}$; c) $K_p = 1,63 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-2}$.

PREGUNTA 3.- a) Sabiendo que la solubilidad del hidróxido de calcio en agua es $1,6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, calcula:

I) El valor de su producto de solubilidad.

II) El pH de una disolución saturada de este compuesto en agua.

b) Determina el pH de una disolución que se ha preparado mezclando 250 cm^3 de ácido HCl $0,4 \text{ M}$ y 250 cm^3 de hidróxido de sodio $0,02 \text{ M}$.

DATOS: $A_r(\text{Ca}) = 40 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

I) El equilibrio de solubilidad del hidróxido es: $\text{Ca}(\text{OH})_2 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$,

La solubilidad del hidróxido de calcio es $S = \frac{1,6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{74 \text{ g} \cdot \text{mol}} = 2,16 \cdot 10^{-2} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$, que es también

la del catión Ca^{2+} , mientras que la del anión hidróxido es, según la estequiometría del equilibrio iónico, $2 \cdot S = 4,32 \cdot 10^{-2} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$, por lo que el producto de solubilidad del hidróxido es:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3 = 4 \cdot (2,16 \cdot 10^{-2})^3 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ moles}^3 \cdot \text{L}^{-3}$$

II) Al ser la concentración de $\text{OH}^- = 4,32 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, de la relación $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$ se obtiene la concentración de H_3O^+ , y de ella el pH de la disolución:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{4,32 \cdot 10^{-2}} = 23,15 \cdot 10^{-14} = 2,315 \cdot 10^{-13}, \text{ y el pH:}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 2,315 \cdot 10^{-13} = 13 - \log 2,315 = 13 - 0,36 = 12,64.$$

b) Al ser la reacción de neutralización: $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

Los moles de HCl y NaOH en sus respectivas disoluciones son:

Moles de HCl: $n = M \cdot V = 0,4 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,250 \text{ L} = 0,1 \text{ mol}$;

Moles de NaOH: $n' = M' \cdot V' = 0,02 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,250 \text{ L} = 0,005 \text{ moles}$.

Como la estequiometría de la reacción de neutralización indica que 1 mol de ácido reacciona con 1 mol de base, es el HCl el reactivo en exceso, sobrando $0,1 - 0,005 = 0,095 \text{ moles}$, disueltos en el

volumen total de $0,5 \text{ L}$, por lo que la concentración ácida de la disolución es: $[\text{HCl}] = \frac{0,095 \text{ moles}}{0,5 \text{ L}} = 0,19$

M, correspondiéndole a la disolución final el pH: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,19 = 0,72$.

Resultado: a) I) $K_{ps} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}^3$; II) $\text{pH} = 12,64$; b) $\text{pH} = 0,72$.

PREGUNTA 4.- La reacción química $A + B \rightarrow C$ es de primer orden respecto de A y de B. Con los siguientes datos:

Experiencia	$[A]_0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$[B]_0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Velocidad inicial ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
1	0,01	0,01	$6 \cdot 10^{-4}$
2	0,02	0,01	X
3	0,01	Y	$18 \cdot 10^{-4}$

a) Indica, razonado la respuesta, si son verdaderas o falsas cada una de las siguientes proposiciones:

I) $X = 6 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

II) $Y = 0,03 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$.

III) Para el primer experimento, $K = 6 \cdot 10^{-8} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

b) Indica, razonadamente, como variará la constante de velocidad si se aumenta la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción.

Solución:

a) La constante de velocidad se obtiene despejándola de la ecuación de velocidad, sustituyendo valores y operando. Para la primera experiencia el valor de la constante es: $v = k \cdot [A] \cdot [B]$:

$$k = \frac{v}{[A]_0 \cdot [B]_0} = \frac{6 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,01^2 \text{ moles}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = 6 \text{ moles}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}, \text{ que es el valor de la constante de equilibrio de todas las experiencias.}$$

D) Sustituyendo valores para la segunda experiencia y operando, se obtiene el valor de la velocidad de reacción:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B] = 6 \text{ moles}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,02 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,01 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

La proposición es falsa al no coincidir el valor calculado para X con el propuesto.

II) Despejando la concentración Y de la tercera experiencia, sustituyendo valores y operando se determina la falsedad o veracidad de la propuesta:

$$Y = \frac{v}{k \cdot [A]} = \frac{18 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,01 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,03 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Al coincidir los valores, la proposición es verdadera.

III) Procediendo como en el apartado a), principio de respuesta, el valor que se obtiene para k es $6 \text{ moles}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, que es muy distinto del propuesto, lo que pone de manifiesto que la propuesta es falsa.

b) Un análisis sobre la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$, pone de manifiesto que la temperatura modifican el valor de k. En efecto, si aumenta la temperatura, la potencia $e^{\frac{-E_a}{RT}}$ incrementa su valor y, en consecuencia, aumenta el valor de la constante de velocidad.

Si por el contrario disminuye la temperatura disminuye el valor de la potencia y, en consecuencia disminuye también el valor de la constante de velocidad.

PREGUNTA 7.- a) Ajusta mediante el método del ión-electrón la siguiente reacción:



b) Indica, razonadamente si, en condiciones estándar, dicha reacción será o no espontánea.

c) De las cuatro especies, MnO_4^- , AsO_2^- , MnO_2 , AsO_4^{3-} , indica cuál de ellas será la más oxidante y cuál la más reductora.

DATOS: $E^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 0,60 \text{ V}$; $E^\circ (\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^-) = -0,67 \text{ V}$.

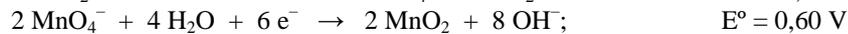
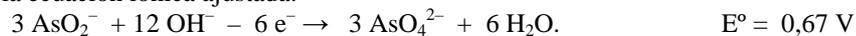
Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:

Semirreacción de oxidación: $\text{AsO}_2^- + 4 \text{OH}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{AsO}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$. $E^\circ = 0,67 \text{ V}$ (Se le cambia el signo por se oxidación y no reducción)

Semirreacción de reducción: $\text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^-$; $E^\circ = 0,60 \text{ V}$

Multiplicando la primera por 3, la segunda por 2 y sumándolas, se eliminan los electrones y se obtiene la ecuación iónica ajustada:



Al ser positivo el potencial de la reacción, ello indica que la reacción es espontánea.

También se puede resolver el potencial estándar de la reacción utilizando los potenciales del cátodo y ánodo: $E^\circ_{\text{reacción}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,60 \text{ V} - (-0,67) \text{ V} = 1,27 \text{ v}$.

c) La más oxidante es la MnO_4^- , pues es la que tiene el potencial estándar de reducción más positivo

La más reductora es la AsO_2^- , ya que es la que tiene el potencial estándar de reducción más negativo.

PREGUNTA 8.- Dado el equilibrio: $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + \text{CO} (\text{g})$.

En un recipiente de 1 L de capacidad se introducen 0,2 moles de dihidrógeno, 0,3 moles de dióxido de carbono, 0,4 moles de agua y 0,4 moles de monóxido de carbono a 990 °C. Responde, razonadamente, a las siguientes cuestiones:

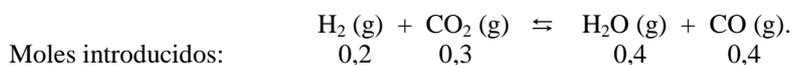
a) ¿Se encuentra esta mezcla en equilibrio?

b) ¿En qué sentido se desplazará el equilibrio si se retira el agua producida en la reacción?

- c) ¿Cómo afectará al equilibrio un aumento del volumen del recipiente?
 d) Si para dicho equilibrio $\Delta H^\circ > 0$, ¿cómo afectará al mismo un descenso de la temperatura?
DATOS: $K_c = 1,6$ (a 990°C).

Solución:

a) Los moles introducidos al inicio en el reactor son: 0,2 moles de H_2 , 0,3 moles de CO_2 , 0,4 moles de H_2O y 0,4 moles de CO .



Al ser el volumen del reactor 1 L, el número de moles de cada gas es también la concentración de cada uno de ellos, y para determinar si la mezcla gaseosa se encuentra en equilibrio se obtiene el cociente de reacción (equilibrio) y se compara con la constante de equilibrio. Si es mayor ello indica que el sistema no se encuentra en equilibrio

b) Al retirar $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ disminuye su concentración y en consecuencia su número de moléculas por unidad de volumen, lo que altera el equilibrio químico, que se restablece al reaccionar moléculas de $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2(\text{g})$ para producir la sustancia retirada, es decir, el equilibrio se desplaza hacia la formación de los productos, es decir, hacia la derecha.

c) Un aumento del volumen del reactor implica una disminución de la presión, por lo que el equilibrio se desplaza en el sentido en el que aparecen más moles gaseosas, pero al existir el mismo número de moles gaseosos en ambos miembros, el equilibrio no sufre alteración al incrementar el volumen del recipiente.

d) Al descender la temperatura, se retira calor del sistema, el equilibrio evoluciona en el sentido en el que se produce desprendimiento de calor, es decir, hacia el sentido exotérmico de la reacción. Luego, si la reacción es endotérmica, absorbe calor, un descenso de la temperatura, retirada de calor, provoca que el equilibrio se desplace hacia la derecha, donde se produce el desprendimiento de calor.

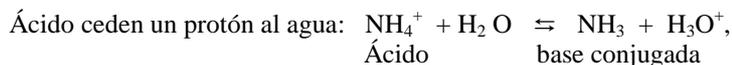
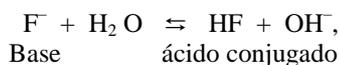
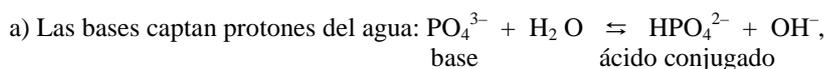
PREGUNTA 9.- a) Clasifica en ácidos y bases, según la teoría de Brönsted-Lowry, las siguientes especies químicas: PO_4^{3-} , NH_4^+ y F^- , escribiendo la reacción que tiene lugar al disolverlas en agua. Indica el par conjugado en cada caso.

b) Razona sobre la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

I) Un ácido débil es aquel ácido cuyas disoluciones son diluidas.

II) La disociación de una base fuerte en una disolución diluida es prácticamente total.

Solución:



b) I) Falsa. La debilidad de un ácido depende de su grado de ionización, el cuál influye sobre su constante ácida. Un ácido débil se encuentra poco ionizado, razón por la cuál su constante ácida es de bajo valor.

Luego, la debilidad de un ácido depende del pequeño valor de su constante de acidez.

II) La disolución de una base fuerte es total tanto en disolución diluida como en concentrada, es decir, su grado de disociación es del 100 % tanto en una como en otra disolución.