

OPCIÓN A

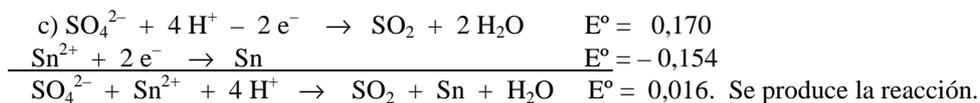
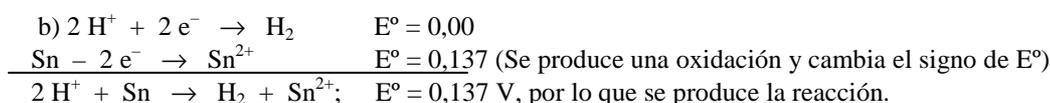
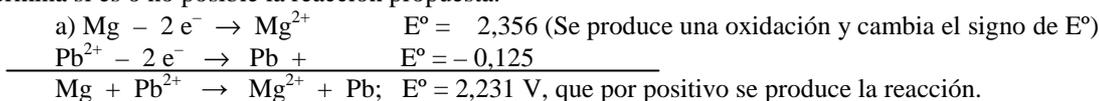
CUESTIÓN 3.- Utilizando los datos que se facilitan, indica razonadamente, si:

- a) El Mg (s) desplazara al Pb²⁺ en disolución acuosa.
- b) El Sn (s) reaccionará con una disolución acuosa de HCl 1 M disolviéndose.
- c) El SO₄²⁻ oxidará al Sn²⁺ en disolución ácida a Sn⁴⁺.

DATOS: E° (Mg²⁺/Mg) = -2,356 V; E° (Pb²⁺/Pb) = -0,125 V; E° (Sn⁴⁺/Sn²⁺) = 0,154 V; E° (Sn²⁺/Sn) = -0,137 V; E° (SO₄²⁻/SO₂ (g)) = 0,170 V; E° (H⁺/H₂) = 0,0 V

Solución:

Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen intercambian el mismo número de electrones, por lo que sumándolas se determina el valor de la fuerza electromotriz final y, por ello, se determina si es o no posible la reacción propuesta:



PROBLEMA 1.- Para el equilibrio: H₂ (g) + CO₂ (g) ⇌ H₂O (g) + CO (g), la constante K_c = 4, 40 a 200 K. Calcula:

a) Las concentraciones en el equilibrio cuando se introducen simultáneamente 1 mol de H₂ y 1 mol de CO₂ en un reactor de 4,68 L a dicha temperatura.

b) La presión parcial de cada gas en el equilibrio y el valor de K_p.

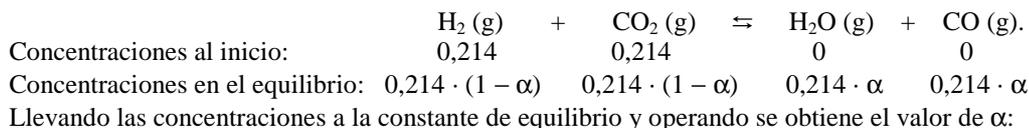
DATOS: R = 0,082 atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹.

Solución:

a) Las concentraciones de CO₂ y H₂ al inicio de la reacción en el reactor son:

$$[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = \frac{1 \text{ mol}}{4,68 \text{ L}} = 0,214 \text{ M, y la concentración de las distintas especies al inicio y en el equilibrio,}$$

siendo α el grado de disociación, es:



Llevando las concentraciones a la constante de equilibrio y operando se obtiene el valor de α:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}]}{[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]} \Rightarrow 4,40 = \frac{0,214^2 \cdot \alpha^2}{0,214^2 \cdot (1 - \alpha)^2} \Rightarrow 4,4 \cdot \alpha^2 - 8,8 \cdot \alpha + 4,4 = \alpha^2 \Rightarrow$$

$3,4 \cdot \alpha^2 - 8,8 \cdot \alpha + 4,4 = 0$, siendo las soluciones de la ecuación: α₁ = 1,91, incorrecta, y α₂ = 0,68, que es la solución correcta, por lo que [H₂] = [CO₂] = 0,214 · 0,32 = 0,068 M; [H₂O] = [CO] = 0,214 · 0,68 = 0,145 M.

b) Los moles de cada especie en el equilibrio son:

$$n(\text{H}_2) = n(\text{CO}_2) = M \cdot V = 0,068 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 4,68 \text{ L} = 0,318 \text{ moles};$$

$$n'(\text{H}_2\text{O}) = n'(\text{CO}) = M' \cdot V' = 0,145 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 4,68 \text{ L} = 0,678 \text{ moles};$$

Despejando de la ecuación de estado de los gases ideales la presión, sustituyendo valores y operando, se tienen los valores de las presiones parciales de los gases en el equilibrio:

$$P_p(\text{H}_2\text{O}) = P_p(\text{CO}) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,678 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 200 \text{ K}}{4,68 \text{ L}} = 2,37 \text{ atm.}$$

$$P_p(\text{H}_2) = P_p(\text{CO}_2) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,318 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 200 \text{ K}}{4,68 \text{ L}} = 1,11 \text{ atm.}$$

La relación entre K_p y K_c es: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, y como $\Delta n = 0$ por ser el número de moles en ambos miembros de la ecuación iguales, resulta que, $(R \cdot T)^0 = 1$ y, por tanto, $K_p = K_c = 4,40$.

Resultado: a) $[\text{H}_2] = [\text{CO}_2] = 0,068 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}] = [\text{CO}] = 0,145 \text{ M}$; b) $P_p(\text{H}_2\text{O}) = P_p(\text{CO}) = 2,37 \text{ atm}$; $P_p(\text{H}_2) = P_p(\text{CO}_2) = 1,11 \text{ atm}$; $K_p = 4,40$.

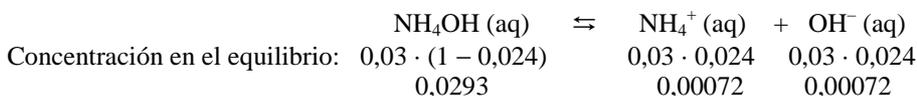
PROBLEMA 2.- a) El grado de disociación de una disolución 0,03 M de hidróxido de amonio NH_4OH es 0,024. Calcula la constante de disociación K_b del hidróxido de amonio y el pH de la disolución.

b) Calcula el volumen de agua que hay que añadir a 100 mL de una disolución de NaOH 0,03 M para que el pH sea 11,5.

Solución:

a) El equilibrio de ionización del hidróxido de amonio es: $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$.

La concentración en el equilibrio de las distintas especies, siendo α el grado de disociación es:



Sustituyendo estas concentraciones en la constante K_b y operando sale el valor:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{0,00072 \cdot 0,00072}{0,0293} = 1,77 \cdot 10^{-5}.$$

El pOH de la disolución es: $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 7,2 \cdot 10^{-4} = 4 - \log 7,2 = 4 - 0,86 = 3,14$, y el pH: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,14 = 10,86$.

b) Si el pH es 10,5, el pOH vale: $\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 10,5 = 3,5$, por lo que la concentración de iones hidróxidos, OH^- , es $[\text{OH}^-] = 10^{-3,5} = 10^{0,5} \cdot 10^{-3} = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Por ser la base muy fuerte se encuentra totalmente ionizada en disolución, siendo los moles disueltos: $n (\text{NaOH}) = M \cdot V = 0,03 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,100 \text{ L} = 0,003 \text{ moles}$, por lo que el volumen de agua con el que hay que diluir la disolución inicial es: $V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,003 \text{ moles}}{0,00316 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,949 \text{ L} = 949 \text{ mL}$.

Luego, hay que añadir 849 mL de agua.

Resultado: a) $K_b = 1,77 \cdot 10^{-5}$; pH = 10,86; b) V (H_2O) = 849 mL.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 4.- Aplicando la teoría de Brönsted-Lowry, en disolución acuosa:

- a) Razona si las especies NH_4^+ y S^{2-} son ácidos o bases.**
b) Justifica cuáles son las bases conjugadas de los ácidos HCN y $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.
c) Sabiendo que a 25 °C las K_a del ácido $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ y del HCN tienen un valor de $6,4 \cdot 10^{-5}$ y $4,9 \cdot 10^{-10}$ respectivamente, ¿que base conjugada será más fuerte? Justifica la respuesta.

Solución:

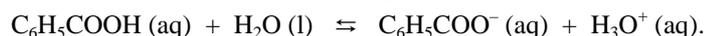
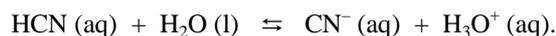
a) Según la teoría de Brönsted y Lowry, ácido: es toda especie química capaz de ceder protones, y base es toda especie química capaz de aceptar protones.

El ión amonio NH_4^+ en disolución acuosa es un ácido, al ceder un protón al agua. Lo demuestra el equilibrio: $\text{NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_3 (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$.

El ión sulfuro S^{2-} en disolución acuosa es una base por aceptar un protón del agua. Lo demuestra el equilibrio: $\text{S}^{2-} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{HS}^- (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq})$.

b) El anión que queda después que un ácido cede un protón es su base conjugada.

La base conjugada del ácido HCN es CN^- y la del $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ es $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$. En efecto:



c) El producto de las constantes ácida y básica de una sustancia, $K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14}$, permite conocer la mayor o menor fortaleza de la base conjugada de un ácido. En efecto, si el ácido es muy débil, el valor de su K_a es muy pequeño, siendo elevado el de K_b de su base conjugada, despejándola de la expresión anterior. Por ser el HCN el ácido más débil, su base conjugada es la más fuerte. En efecto:

$$K_b(\text{CN}^-) = \frac{10^{-14}}{4,9 \cdot 10^{-10}} = 2,04 \cdot 10^{-3}; \quad K_b(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) = \frac{10^{-14}}{6,4 \cdot 10^{-5}} = 1,56 \cdot 10^{-10}.$$

Se comprueba que $K_b(\text{CN}^-) > K_b(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-)$.

**PROBLEMA 1.- El producto de solubilidad del carbonato de calcio, CaCO_3 , a 25°C es $4,8 \cdot 10^{-9}$.
Calcula:**

a) La solubilidad molar de la sal a 25°C

b) La masa de carbonato de calcio necesaria para preparar 250 mL de una disolución saturada de dicha sal.

DATOS: $A_r(\text{Ca}) = 40 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

a) El equilibrio de ionización de la sal CaCO_3 es: $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$.

De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la sal en disolución es S moles $\cdot \text{L}^{-1}$, la solubilidad de los iones Ca^{2+} y CO_3^{2-} es también S .

El producto de solubilidad es el producto de las concentraciones, y en este caso la concentración de las especies ionizadas es igual a su solubilidad, por lo que:

$$K_{sp} = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{Ca}^{2+}] = S \cdot S = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{P_s} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-9}} = \sqrt{48 \cdot 10^{-10}} = 6,93 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

b) La concentración de la disolución saturada es la anteriormente obtenida, siendo el número de moles que ha de estar contenido en el volumen indicado:

$$n(\text{CaCO}_3) = M \cdot V = 6,93 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,250 \text{ L} = 1,73 \cdot 10^{-5} \text{ moles, a los que corresponden}$$

$$\text{la masa: } 1,73 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \frac{100 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1,73 \cdot 10^{-3} \text{ g.}$$

Resultado: a) $S = 6,93 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; b) $1,73 \cdot 10^{-3} \text{ g}$.

PROBLEMA 2.- Dada la reacción: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

a) Ajusta las reacciones iónica y molecular por el método del ión-electrón.

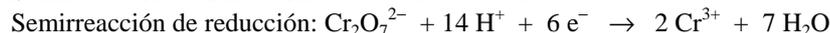
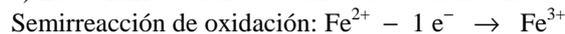
b) Calcula los gramos de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ que se obtendrán a partir de 4 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, si el rendimiento es del 75 %.

DATOS: $A_r(\text{K}) = 39 \text{ u}$; $A_r(\text{Cr}) = 52$; $A_r(\text{S}) = 32$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1$; $A_r(\text{Fe}) = 56 \text{ u}$.

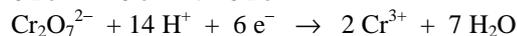
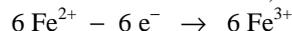
Solución:

$$M(\text{FeSO}_4) = 152 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

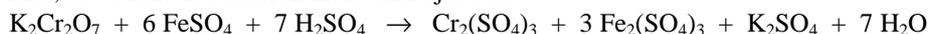
a) Las semirreacciones de oxidación-reducción son:



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 6 para igualar los electrones intercambiados y sumando ambas semirreacciones, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{ Fe}^{2+} + 14 \text{ H}^+ \rightarrow 2 \text{ Cr}^{3+} + 6 \text{ Fe}^{3+} + 7 \text{ H}_2\text{O}$. Sustituyendo las especies iónicas por los compuestos correspondientes, los 14 H^+ por 14 HCl , y completando en el segundo miembro con la sal que falta, se obtiene la ecuación molecular ajustada:



c) De la estequiometría de la reacción se deduce que 1 mol de $K_2Cr_2O_7$ produce 3 moles de $Fe_2(SO_4)_3$, por lo que determinando los moles de $K_2Cr_2O_7$ contenidos en los 4 g de $K_2Cr_2O_7$, se calculan los gramos de $Fe_2(SO_4)_3$ que se obtienen.

$$4 \text{ g } K_2Cr_2O_7 \cdot \frac{1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7}{294 \text{ g } K_2Cr_2O_7} \cdot \frac{3 \text{ moles } Fe_2(SO_4)_3}{1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7} \cdot \frac{400 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3}{1 \text{ mol } Fe_2(SO_4)_3} = 16,32 \text{ g de } Fe_2(SO_4)_3 \text{ si}$$

el rendimiento fuera del 100 %, pero al ser del 75 % los gramos son: $16,32 \cdot 0,75 = 12,24 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3$.

Resultado: b) 12,24 g.