

## OPCIÓN A

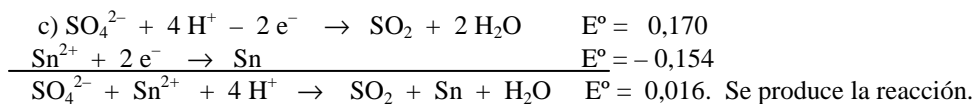
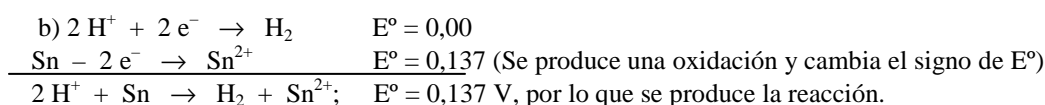
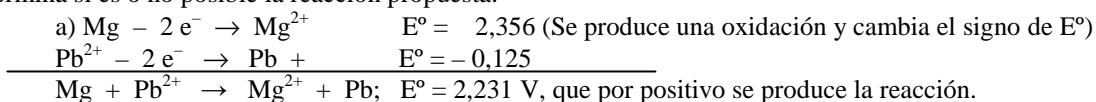
**CUESTIÓN 3.- Utilizando los datos que se facilitan, indica razonadamente, si:**

- a) El Mg (s) desplazara al Pb<sup>2+</sup> en disolución acuosa.
- b) El Sn (s) reaccionará con una disolución acuosa de HCl 1 M disolviéndose.
- c) El SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> oxidará al Sn<sup>2+</sup> en disolución ácida a Sn<sup>4+</sup>.

**DATOS:** E° (Mg<sup>2+</sup>/Mg) = -2,356 V; E° (Pb<sup>2+</sup>/Pb) = -0,125 V; E° (Sn<sup>4+</sup>/Sn<sup>2+</sup>) = 0,154 V; E° (Sn<sup>2+</sup>/Sn) = -0,137 V; E° (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>2</sub> (g)) = 0,170 V; E° (H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>) = 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: H<sub>2</sub> (g) + CO<sub>2</sub> (g) ⇌ H<sub>2</sub>O (g) + CO (g), la constante K<sub>c</sub> = 4,40 a 200 K. Calcula:**

a) Las concentraciones en el equilibrio cuando se introducen simultáneamente 1 mol de H<sub>2</sub> y 1 mol de CO<sub>2</sub> 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<sub>p</sub>.

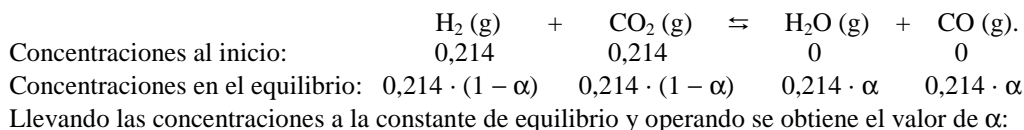
**DATOS:** R = 0,082 atm · L · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>.

Solución:

a) Las concentraciones de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> 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: α<sub>1</sub> = 1,91, incorrecta, y α<sub>2</sub> = 0,68, que es la solución correcta, por lo que [H<sub>2</sub>] = [CO<sub>2</sub>] = 0,214 · 0,32 = 0,068 M; [H<sub>2</sub>O] = [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)  $P_p(\text{H}_2\text{O}) = P_p(\text{CO}) = 2,37 \text{ atm}$ ;  $P_p(\text{H}_2) = P_p(\text{CO}_2) = 1,11 \text{ atm}$ ;  $K_p = 4,40$ .**

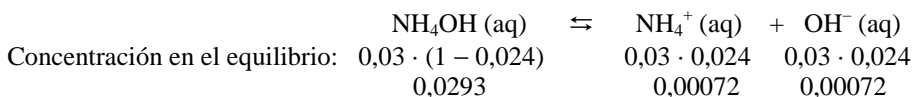
**PROBLEMA 2.- a) El grado de disociación de una disolución 0,03 M de hidróxido de amonio  $\text{NH}_4\text{OH}$  es 0,024. Calcula la constante de disociación  $K_b$  del hidróxido de amonio y el pH de la disolución.**

**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  $\alpha$  el grado de disociación es:



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

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

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,  $\text{OH}^-$ , 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 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) = 849 mL.**

## OPCIÓN B

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

- a) Razona si las especies  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{S}^{2-}$  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:

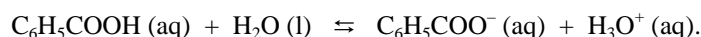
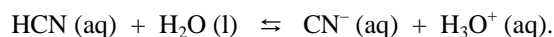
a) Según la teoría de Brönsted y Lowry, ácido: es toda especie química capaz de ceder protones, y base es toda especie química capaz de aceptar protones.

El ión amonio  $\text{NH}_4^+$  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  $\text{S}^{2-}$  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  $\text{CN}^-$  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,  $\text{CaCO}_3$ , 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  $\text{CaCO}_3$  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  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  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.**

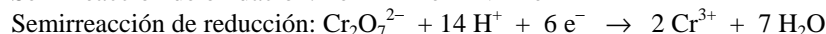
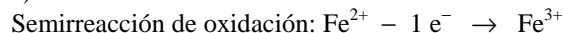
**b) Calcula los gramos de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  que se obtendrán a partir de 4 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , si el rendimiento es del 75 %.**

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

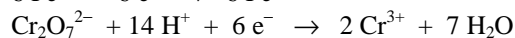
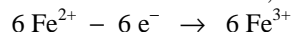
Solución:

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

a) Las semirreacciones de oxidación-reducción son:

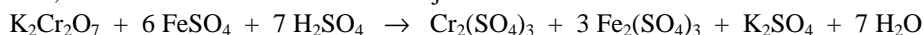


Multiplicando la semirreacción de oxidación por 6 para igualar los electrones intercambiados y sumando ambas semirreacciones, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



---

 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{ Fe}^{2+} + 14 \text{ H}^+ \rightarrow 2 \text{ Cr}^{3+} + 6 \text{ Fe}^{3+} + 7 \text{ H}_2\text{O}$ . Sustituyendo las especies iónicas por los compuestos correspondientes, los 14  $\text{H}^+$  por 14  $\text{HCl}$ , 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.**