

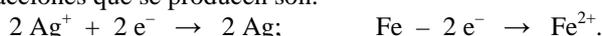
OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Los valores de los potenciales de reducción de los siguientes semisistemas aumentan en el sentido $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) < E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$. Explica razonadamente si las siguientes afirmaciones son ciertas:

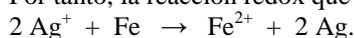
- La reacción $2\text{Ag} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Ag}^+ + \text{Fe}$ es espontánea.
- El cinc es más reductor que el hierro y por tanto puede ser oxidado por el ion Fe^{2+} .

Solución:

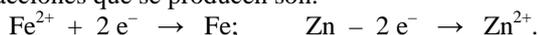
a) Falsa. Una reacción redox se produce cuando el valor del potencial de reducción de uno de los semisistemas, en esta reacción el del par Fe^{2+}/Fe , es menos positivo o más negativo que el del otro, el del par Ag^+/Ag . Luego, al ser más elevado el poder oxidante de la especie Ag^+ que el de la especie Fe^{2+} , esta reacción no puede producirse espontáneamente, ya que en el semisistema Ag^+/Ag tiene lugar la reducción del catión Ag^+ , mientras que en el semisistema Fe^{2+}/Fe tiene lugar oxidación del metal Fe. Es decir, las semirreacciones que se producen son:



Por tanto, la reacción redox que se produce espontáneamente es:



b) Verdadera. Como se ha expuesto en el apartado anterior, el poder oxidante de la especie oxidada es mayor en el semisistema cuyo potencial de reducción es más positivo o menos negativo, mientras que el poder reductor es superior en el semisistema cuyo potencial de reducción es más negativo o menos positivo. Luego, al ser el potencial del par Zn^{2+}/Zn menor que el del par Fe^{2+}/Fe , las semirreacciones que se producen son:



La reacción redox es: $\text{Fe}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Fe} + \text{Zn}^{2+}$.

PROBLEMA 1.- a) Escribe la reacción de acetileno (etino) con hidrógeno para dar etano.

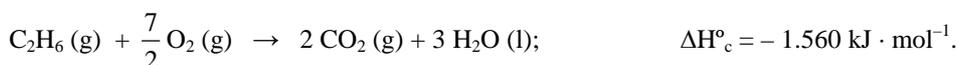
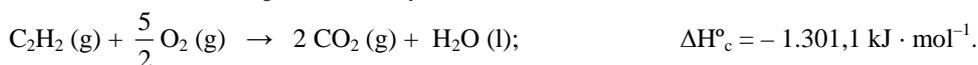
b) Calcula la variación de entalpía de esta reacción en condiciones estándar, sabiendo que las entalpías estándar de combustión del acetileno y del etano son respectivamente $-1.301,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $-1.560 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y la entalpía de formación del agua líquida es $-285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

c) ¿Cuánta energía se pondrá en juego cuando se hacen reaccionar 10 gramos de hidrógeno con 2 moles de acetileno en condiciones estándar?

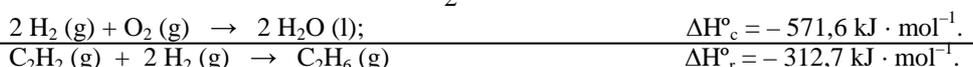
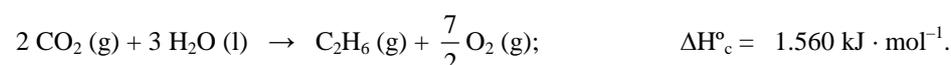
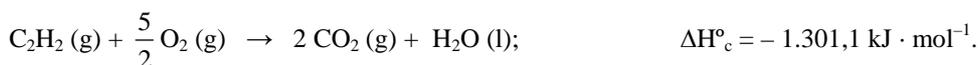
Solución:

a) La reacción entre el acetileno y el hidrógeno es: $\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$

b) Conocidas las entalpías estándar de combustión del acetileno, etano e hidrógeno, se obtiene la entalpía de la reacción anterior aplicando la ley de Hess.



Manteniendo inalterada la combustión del acetileno, invirtiendo la de combustión del etano (se le cambia el signo a la entalpía de combustión), multiplicando por los la de combustión del hidrógeno (se incluye su entalpía), y sumándolas se obtiene la variación de entalpía de la reacción de hidrogenación del acetileno:



c) Los moles de hidrógeno que reaccionan son: $H_2 = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{20 \text{ g}}{2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5 \text{ moles}.$

Si la estequiometría de la reacción indica que 1 mol de acetileno (C_2H_2) reacciona con 2 moles de hidrógeno (H_2), lo que pone de manifiesto que el acetileno es el reactivo limitante, se encuentra por defecto. Luego, la energía que se pone en juego en la reacción es:

$$2 \text{ moles } C_2H_2 \cdot \frac{-312,7 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_2H_2} = -625,4 \text{ kJ. El signo menos indica calor cedido.}$$

Resultado: b) $\Delta H_r^\circ = -312,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; c) $Q = -625,4 \text{ kJ}.$

Problema 2.- 5) Se mezclan 60 mL de una disolución de amoníaco 2 M y 8 mL de una disolución de ácido clorhídrico del 25% en masa y $1,12 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

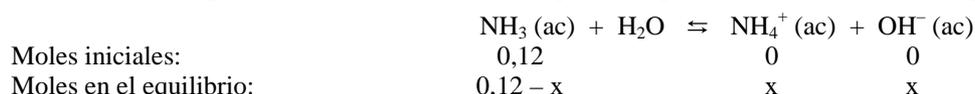
- Calcule el pH de la disolución de amoníaco.
- Escriba la reacción de neutralización de ácido clorhídrico y amoníaco.
- Deduzca si se alcanzará el punto de equivalencia en la reacción anterior.

DATOS: $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}.$

Solución:

a) Los moles de amoníaco disueltos son: $\text{NH}_3 = M \cdot V = 2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,060 \text{ L} = 0,12 \text{ moles}.$

El amoníaco es una base débil que en disolución se encuentra parcialmente ionizada, por lo que llamando x a los moles en que se disocia, al inicio y en el equilibrio aparecen los moles de cada especie:



La concentración de cada especie en el equilibrio es:

$$[\text{NH}_3] = \frac{0,12 - x}{0,060} \text{ M}; \quad [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = \frac{x}{0,060} \text{ M}.$$

Llevando estos valores a la constante de equilibrio (básica) del amoníaco y operando, se obtiene el valor de x .

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{\frac{x}{0,060} \cdot \frac{x}{0,060}}{\frac{0,12 - x}{0,060}} \Rightarrow x^2 - 0,108 \cdot 10^{-5} \cdot x + 0,013 \cdot 10^{-5} = 0.$$

Resuelta la ecuación de segundo grado proporciona la solución válida $x_1 = 0,0036$ moles de ión NH_4^+ y de ión OH^- , siendo su concentración $[\text{OH}^-] = \frac{0,00036 \text{ moles}}{0,06 \text{ L}} = 0,006 \text{ M}$, correspondiendo a la disolución un $\text{pOH} = -\log 0,006 = 2,22$, siendo el pH: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,22 = 11,78$

b) La ecuación correspondiente a la reacción de neutralización es: $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$

c) Para determinar los moles de HCl que se utilizan en la mezcla, se obtiene la concentración molar de 1 L de disolución, y a partir de ella los moles en los 8 mL.

$$1,12 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{25 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 7,67 \text{ M}.$$

Los moles de HCl en los 8 mL son: $\text{HCl} = M \cdot V = 7,67 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,008 \text{ L} = 0,0614 \text{ moles}.$

La estequiometría de la ecuación de neutralización indica que un mol de amoníaco reacciona con un mol de ácido, y como el ácido clorhídrico es el que se encuentra por defecto, es fácil deducir que queda amoníaco sin reaccionar. En efecto, los 0,0614 moles de HCl, reaccionan con los mismos moles de NH_3 , sobrando de esta sustancia los moles: $0,12 - 0,0614 = 0,0586$ moles de NH_3 . Luego, no se alcanza el punto de equivalencia.

Resultado: a) $\text{pH} = 11,78$; c) **No se alcanza.**

OPCIÓN B

CUESTIÓN 2.- Dadas las siguientes reacciones: explica razonadamente cuáles corresponden a procesos redox, indicando qué especie se oxida, cuál se reduce, cuál es la especie oxidante y cuál la reductora.

- a) $4 \text{KIO}_3 + 10 \text{KHSO}_3 \rightarrow 2 \text{I}_2 + 7 \text{K}_2\text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$.
b) $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Solución:

a) Una reacción es redox cuando se produce variación en el número de oxidación de los elementos que en ella intervienen.

En la reacción $4 \text{KIO}_3 + 10 \text{KHSO}_3 \rightarrow 2 \text{I}_2 + 7 \text{K}_2\text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$, hay variación en los números de oxidación del yodo y azufre en los compuestos KIO_3 y KHSO_3 .

Estos cambios se observan en las semirreacciones que en ellos se producen:

Semirreacción de reducción: $2 \text{IO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{I}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$; en esta semirreacción, el IO_3^- actúa como oxidante al producir la oxidación del HSO_3^- , reduciéndose él a I_2 .

Semirreacción de oxidación: $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 3 \text{H}^+$; aquí el HSO_3^- actúa como reductor por producir la reducción del IO_3^- , oxidándose él a SO_4^{2-} .

b) En la reacción: $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ no hay variación en los números de oxidación de ninguna de las especies que intervienen, por lo que no se trata de una reacción redox.

PROBLEMA 1.- En un recipiente de 2 litros se introducen 0,4 moles de dióxido de azufre y 0,4 moles de oxígeno; la mezcla se calienta a 700 °C, estableciéndose el siguiente equilibrio:



Una vez alcanzado el equilibrio el número total de moles que hay en la mezcla es de 0,63.

Calcular el valor de K_c y K_p .

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

Si se llama x a los moles que reaccionan de SO_2 y O_2 para formar x moles de SO_3 , los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:



Los moles totales en el equilibrio son: $n_t = 0,8 - x = 0,63 \Rightarrow x = 0,8 - 0,63 = 0,17$ moles.

La concentración de las distintas especies es:

$$[\text{SO}_2] = \frac{0,4 - 2 \cdot 0,17}{2} = 0,03 \text{ M}; \quad [\text{O}_2] = \frac{0,4 - 0,17}{2} = 0,115 \text{ M}; \quad [\text{SO}_3] = \frac{2 \cdot 0,17}{2} = 0,17 \text{ M}.$$

Llevando estos valores a la constante de equilibrio K_c y operando, se obtiene su valor:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{0,17^2}{0,03^2 \cdot 0,115} = 279,23.$$

De la relación entre K_c y K_p se determina el valor de K_p .

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}, \text{ y como } \Delta n = 2 - 3 = -1, K_p = \frac{K_c}{(R \cdot T)^1} = \frac{279,23 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 973 \text{ K}} = 3,5 \text{ atm}.$$

Resultado: $K_c = 279,23 \text{ M}^{-1}$; $K_p = 3,5 \text{ atm}$.

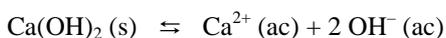
PROBLEMA 2.- Se preparan 200 mL de una disolución saturada de hidróxido de calcio, disolviendo cierta cantidad de este compuesto en agua.

- a) **Escriba el equilibrio de solubilidad del hidróxido de calcio.**
b) **Calcule el producto de solubilidad del hidróxido de calcio a 25°C, sabiendo que la concentración de iones calcio en la disolución saturada a esta temperatura es 0,011 M.**
c) **Calcule el pH de dicha disolución.**
d) **Calcule la masa de hidróxido de calcio que se ha disuelto para preparar la disolución.**

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

Solución:

a) El equilibrio de solubilidad del hidróxido de calcio es:



b) Del equilibrio de solubilidad se deduce que la $[\text{Ca}^{2+}]$ es la misma que la de la disolución, y que la $[\text{OH}^-]$ es el doble, es decir, $[\text{Ca}^{2+}] = 0,011 \text{ M}$, y $[\text{OH}^-] = 2 \cdot 0,011 = 0,022 \text{ M}$.

Llevando estos valores a la constante del producto de solubilidad y operando, se obtiene su valor: $K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 0,011 \cdot 0,022^2 = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ M}^3$.

c) Para determinar el pH de la disolución se halla el pOH de la misma, y de la relación entre ellos $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, de donde $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$.

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log 0,022 = 1,657, \text{ luego } \text{pH} = 14 - 1,657 = 12,343.$$

d) El cálculo de la masa de hidróxido de calcio disuelto se determina a partir de la concentración de la disolución. Para ello, se obtienen los moles disueltos en el volumen dado y de ellos la masa:

$n [\text{Ca(OH)}_2] = M \cdot V = 0,011 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,2 \text{ L} = 0,0022 \text{ moles}$, siendo la masa de hidróxido que se ha disuelto $0,0022 \text{ moles} \cdot \frac{74 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,163 \text{ g Ca(OH)}_2$.

Resultado: b) $K_{\text{ps}} = 5,3 \cdot 10^{-6}$; c) $\text{pH} = 12,343$; d) $0,163 \text{ g}$.