

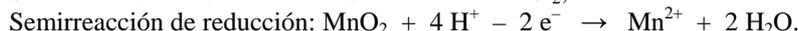
## OPCIÓN A

**CUESTIÓN 2.- Indica razonadamente cuál de las siguientes reacciones es una reacción de óxido-reducción, indicando el agente oxidante y reductor y ajustándola por el método del ión-electrón:**

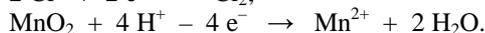
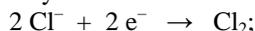
- a)  $\text{MnO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
b)  $\text{CaCO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Solución:

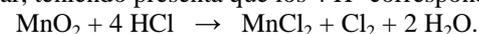
Una reacción es de oxido-reducción cuando los números de oxidación de sus elementos cambian de valor. Esto sólo ocurre en la reacción a) que es, por ello, una reacción de oxidación-reducción. Sus semirreacciones son:



Al ser iguales los electrones intercambiados en las semirreacciones anteriores se suman para eliminarlos y se obtiene la reacción iónica ajustada:



$\text{MnO}_2 + 2 \text{Cl}^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Llevando los coeficientes a la ecuación molecular, teniendo presente que los 4  $\text{H}^+$  corresponden a 4 HCl, queda esta ajustada:



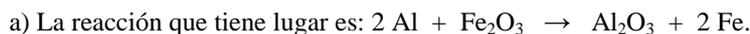
Agente o especie oxidante es la que provoca la oxidación de otra reduciéndose ella, lo que realiza el  $\text{MnO}_2$ , mientras que agente o especie reductora es la que reduce a otra oxidándose ella, y esto lo realiza el HCl.

**PROBLEMA 1.- La reacción entre aluminio en polvo y óxido de hierro (III) genera hierro y óxido de aluminio (III). Sabiendo que  $\Delta H_f^\circ$  del óxido de hierro es  $-822,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  y la del óxido de aluminio es  $-1676 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , calcula:**

- a) La variación de entalpía generada en la reacción. Escribe la ecuación ajustada.  
b) Si se hacen reaccionar 40,5 gramos de aluminio con 145 gramos de óxido de hierro, ¿cuál es la variación de entalpía en las condiciones de reacción?  
c) ¿Cuántos gramos de hierro se obtendrán si el rendimiento de la reacción es del 82%?

**DATOS:**  $A_r(\text{Fe}) = 55,8 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{Al}) = 27 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$ .

Solución:



La variación de la entalpía de la reacción se obtiene de la expresión:

$\Delta H_r = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}$ , y teniendo presente que los elementos químicos no tienen entalpía estándar de formación, sustituyendo valores y operando:

$$\Delta H_r = \Delta H_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - \Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -1.676 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 822,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -853,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) Los moles de Al y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que se utilizan son:  $n(\text{Al}) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{40,5 \text{ g}}{27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,5 \text{ moles}$ ;

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{145 \text{ g}}{159,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,91 \text{ moles}.$$

Al ser la estequiometría de la reacción 2 a 1, ello indica que el reactivo limitante es el Al, por lo que se consume todo él y de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,75 moles, siendo la variación de entalpía que se produce:

$$0,75 \text{ moles Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{-853,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3} = -640,35 \text{ kJ}.$$

c) Si la reacción indica que 2 moles de Al producen 2 moles de Fe, la reacción de 1,5 moles de Al producirán 1,5 moles de Fe, pero al ser la reacción del 82 %, los moles reales de Fe que se obtienen son  $1,5 \text{ moles} \cdot 0,82 = 1,23 \text{ moles}$ , a los que corresponden la masa:

$$1,23 \text{ moles Fe} \cdot \frac{55,8 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 68,63 \text{ g de Fe}.$$

**Resultado:** a)  $\Delta H_r = -853,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; b)  $\Delta H_r = -640,35,8 \text{ kJ}$ ; c) 68,63 g Fe.

**PROBLEMA 2.- El dióxido de carbono reacciona a 1800°C según el siguiente equilibrio:**



En un recipiente de 5 litros se colocan 88 gramos de  $\text{CO}_2$  y la cantidad suficiente de  $\text{H}_2$  para que cuando se alcance el equilibrio la presión total sea de 120 atm. En la mezcla de equilibrio hay 1,2 moles de agua. Calcula:

- El número de moles de cada sustancia en el equilibrio.
- Las constantes  $K_p$  y  $K_c$  a 1800°C.

DATOS:  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$ .

Solución:

a) Los moles de  $\text{CO}_2$  iniciales son:  $n(\text{CO}_2) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{88 \text{ g}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2 \text{ moles}$ .

Si en el equilibrio aparecen 1,2 moles de agua ello indica que de CO también hay en el equilibrio 1,2 moles, quedando de  $\text{CO}_2$  en el equilibrio  $2 - 1,2 = 0,8$  moles.

De la ecuación de estado de los gases ideales se despeja los moles, se sustituyen valores y se opera, obteniéndose los moles totales de las distintas especies en el equilibrio:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{120 \text{ atm} \cdot 5 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 2073 \text{ K}} = 3,62 \text{ moles totales, de los que de H}_2$$

son:  $3,62 - (0,8 + 1,2 + 1,2) = 0,42$  moles.

b) La concentración de las distintas especies en el equilibrio es:

$$[\text{CO}_2] = \frac{\text{moles}}{V} = \frac{0,8 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,16 \text{ M}; \quad [\text{H}_2] = \frac{\text{moles}}{V} = \frac{0,42 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,083 \text{ M};$$

$$[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{\text{moles}}{V} = \frac{1,2 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,24 \text{ M, que llevadas a la constante de equilibrio } K_c \text{ y}$$

operando sale:  $K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{0,24^2 \text{ M}^2}{0,16 \text{ M} \cdot 0,083 \text{ M}} = 4,34$ .

De la relación entre las constantes de equilibrio se obtiene el valor de  $K_p$ .

$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ , y como  $\Delta n = 0$ , el valor de  $K_p$  es el mismo que el de  $K_c$ , pues cualquier valor elevado a cero es la unidad, es decir,  $K_p = 4,34$ .

**Resultado: a)  $(\text{CO}_2) = 0,8$  moles;  $(\text{H}_2) = 0,42$  moles;  $(\text{CO}) = (\text{H}_2\text{O}) = 1,2$  moles; b)  $K_c = K_p = 4,34$ .**

## OPCIÓN B

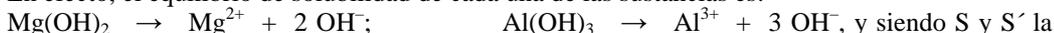
**CUESTIÓN 3.- Contesta de forma razonada a las siguientes cuestiones:**

- ¿Cuál de los dos siguientes hidróxidos:  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ( $K_{ps} = 5,6 \cdot 10^{-12}$ ) y  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ( $K_{ps} = 3 \cdot 10^{-24}$ ) será más soluble en agua? Escribe los correspondientes equilibrios de disolución y las expresiones del producto de solubilidad.
- ¿Qué le sucederá al equilibrio de disolución de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en los siguientes supuestos?
  - La adición de una disolución de cloruro de aluminio.
  - Un aumento del pH por adición de una base.
  - Una disminución del pH por adición de un ácido.

Solución:

a) La constante del producto de solubilidad de una sustancia depende de los valores de los exponentes de las concentraciones iónicas en disolución, por lo que, para determinar cuál de dos o más sustancias es más soluble en agua, a partir del producto de solubilidad en función de las solubilidades, se determina el valor de estas y la de mayor valor corresponde al compuesto más soluble.

En efecto, el equilibrio de solubilidad de cada una de las sustancias es:



solubilidad de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , las correspondientes constantes de equilibrio son:

$$K_{ps}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3; \quad K_{ps}[\text{Al}(\text{OH})_3] = S' \cdot (3 \cdot S')^3 = 27 \cdot S'^4.$$

Despejando la solubilidad  $S$  y  $S'$  de cada una de las expresiones anteriores y operando:

$$K_{ps} [\text{Mg}(\text{OH})_2] = 4 \cdot S^3 \Rightarrow 5,6 \cdot 10^{-12} = 4 \cdot S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{5,6 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

$$K_{ps} [\text{Al}(\text{OH})_3] = 27 \cdot S'^4 \Rightarrow 3 \cdot 10^{-24} = 27 \cdot S'^4 \Rightarrow S' = \sqrt[4]{\frac{3 \cdot 10^{-24}}{27}} = 5,8 \cdot 10^{-7} \text{ M.}$$

Luego, al ser menor  $S'$  que  $S$  se deduce que el hidróxido más soluble en agua es el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

b) 1.- Si se le adiciona  $\text{AlCl}_3$ , sal totalmente soluble en agua, se incrementa la concentración de iones  $\text{Al}^{3+}$  y el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, provocando una disminución de la solubilidad del compuesto poco soluble.

2.- El aumentar el pH de la disolución significa que se incrementa la concentración de iones  $\text{OH}^-$  por la adición, a la disolución, de una base. Ello provoca que el equilibrio, para mantener constante el producto de solubilidad, haya de disminuir la concentración de iones  $\text{Al}^{3+}$ , consiguiéndolo al desplazarse hacia la izquierda, lo que provoca una disminución de la solubilidad del hidróxido.

3.- Ocurre lo contrario que en el caso anterior, es decir, al añadir protones,  $\text{H}^+$ , estos reaccionan con los iones  $\text{OH}^-$  para dar agua, disminuyendo su concentración en la disolución, por lo que el equilibrio, para mantener constante  $K_{ps}$ , se desplaza hacia la derecha incrementando la solubilidad del hidróxido.

**PROBLEMA 1.- Para la siguiente reacción redox:  $\text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ :**

- Ajusta la reacción por el método del ión-electrón e indica cuál es el oxidante y cuál el reductor.**
- Si se parte de 42 gramos de KBr sólido, calcula la concentración de una disolución de ácido sulfúrico necesaria para que reaccione todo el KBr si se adicionan 250 mL de éste ácido.**
- Si se obtienen 25,17 gramos de  $\text{Br}_2$ , ¿cuál será el rendimiento de la reacción?**

**Datos: Masas atómicas:  $A_r(\text{K}) = 39,1 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{Br}) = 79,9 \text{ u}$ .**

Solución:

a) Las semirreacciones redox que se producen son:

Semirreacción de oxidación:  $2 \text{Br}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Br}_2$ ;

Semirreacción de reducción:  $\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Sumando ambas semirreacciones para eliminar los electrones intercambiados, se obtiene la ecuación iónica ajustada:

$2 \text{Br}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Br}_2$ ;

$\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

$2 \text{Br}^- + \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ , y llevando estos coeficientes a la reacción molecular, teniendo presente que los 4  $\text{H}^+$  corresponden a 2  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , queda la ecuación ajustada:

$2 \text{KBr} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Br}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ .

b) La estequiometría de la reacción es 1 a 1, por lo que, determinando los moles de KBr de los que se parten, se conocen los moles de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que se necesitan para la reacción completa del KBr, y de los moles de ácido la concentración de la disolución.

$$\text{Moles de KBr: } n(\text{KBr}) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{42 \text{ g}}{119 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,35 \text{ moles, siendo estos moles los que}$$

se necesitan de ácido sulfúrico, luego la concentración molar de la disolución del ácido es:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,35 \text{ moles}}{0,250 \text{ L}} = 1,4 \text{ M.}$$

c) La estequiometría para la obtención del bromo es 2 a 1, por lo que los moles de  $\text{Br}_2$  que deben obtenerse a partir de la cantidad indicada de KBr, es la mitad que en el apartado anterior, es decir,  $n(\text{Br}_2)$

$$= \frac{0,35}{2} = 0,175 \text{ moles, pero si se han obtenido } \frac{27,15 \text{ g}}{159,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,17 \text{ moles, el rendimiento de la}$$

$$\text{reacción es: } r = \frac{0,17}{0,35} \cdot 100 = 48,57 \text{ \%}.$$

**Rendimiento: b)  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,4 \text{ M}$ ; c)  $r = 48,57 \text{ \%}$ .**

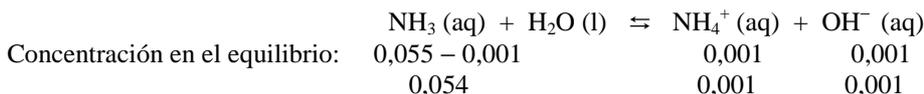
**PROBLEMA 2.- Una disolución de amoníaco de concentración 0,055 M tiene un pH de 11.**

- Calcula la constante de disociación del amoníaco.
- Si sobre 1 litro de la disolución anterior adicionamos 5,35 gramos de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (sin cambio de volumen) formando una disolución amortiguadora, ¿cuál será el pH de la disolución resultante?

**DATOS:**  $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$ .

Solución:

a) Si el pH de la disolución es 11 su pOH es  $14 - \text{pH} = 14 - 11 = 3$ , y la concentración de iones  $\text{OH}^-$  es:  $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-3} \text{ M}$ . La concentración de las distintas especies en el equilibrio es:



que substituidas en la constante básica,  $K_b$ , del amoníaco y operando se obtiene el valor:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{0,001^2}{0,054} = 1,85 \cdot 10^{-5}.$$

b) Los moles de sal que se añade a la disolución son:

$$n = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{5,35 \text{ g}}{51,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,1 \text{ moles}.$$

El amoníaco en disolución se encuentra muy poco ionizado, siendo su concentración en el equilibrio la misma que la de la disolución, es decir, 0,055 M, mientras que la del ión  $\text{NH}_4^+$  es la que corresponde a la sal añadida al litro de disolución, es decir, 0,1 M, y llevando estos valores a la constante de basicidad del amoníaco, despejando la concentración de iones hidróxidos y operando, se obtiene el valor:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 1,85 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,055}{0,1} = 1,02 \cdot 10^{-5} \text{ M, siendo el pOH}$$

de la disolución:  $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 1,02 \cdot 10^{-5} = 5 - \log 1,02 = 5 - 0,008 = 4,992$ , y el pH:  $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,992 = 9,008$ .

**Resultado:** a)  $K_a = 1,85 \cdot 10^{-5}$ ; b)  $\text{pH} = 9,008$ .