

OPCIÓN A

CUESTIÓN 3.- A partir de los datos de los siguientes potenciales de reducción E° (Cu^{2+}/Cu) = 0,34 V; E° (NO_3^-/NO) = 0,96 V; E° ($\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$) = 0,17 V:

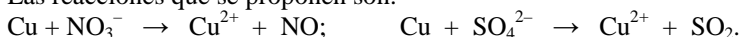
a) Justifica cuál de los siguientes ácidos: HNO_3 o H_2SO_4 será capaz de oxidar una barra de cobre metálico a Cu^{2+} a temperatura ambiente.

b) Ajusta la ecuación iónica global anterior que sea espontánea, señalando el agente oxidante y el reductor.

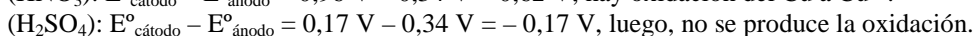
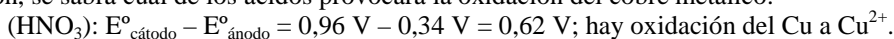
Solución:

a) Una reacción es espontánea cuando $\Delta G < 0$ y como $\Delta G = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ$, la espontaneidad se produce en estos supuestos cuando $E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} > 0$, es decir, cuando $\Delta E^\circ > 0$.

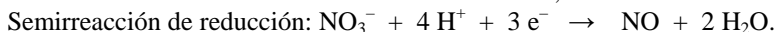
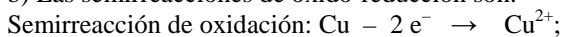
Las reacciones que se proponen son:



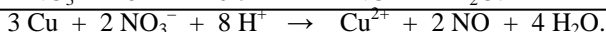
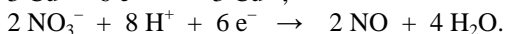
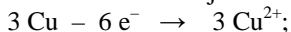
Determinando para cada reacción la diferencia entre los correspondientes potenciales estándar de reducción, se sabrá cuál de los ácidos provocará la oxidación del cobre metálico:



b) Las semirreacciones de oxido-reducción son:



Multiplicando la primera por 3 y la segunda por 4 para igualar los electrones y sumándolas, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



Especie oxidante es la que provoca la oxidación de otra reduciéndose ella, y agente reductor es el que provoca la reducción de otro oxidándose él. Luego, el Cu es el agente reductor por reducir al NO_3^- , y el NO_3^- es el agente oxidante por oxidar al Cu.

PROBLEMA 1.- Se adicionan 7,4 gramos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sobre 500 mL de una disolución acuosa de HClO 0,2 M, sin producir aumento de volumen.

a) Calcula la concentración de todas las sustancias al producirse la reacción. Escribe la ecuación ajustada.

b) Calcula el pH de la disolución inicial de hipocloroso 0,2 M.

DATOS: $A_r(\text{Ca}) = 40 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $K_a = 3 \cdot 10^{-8}$.

Solución:



$$\text{Los moles de hidróxido empleados son: } n = \frac{\text{gramos}}{\text{gramos} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{7,4 \text{ g}}{74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,1 \text{ mol.}$$

$$\text{Los moles de HClO son: } n' = M \cdot V = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,5 \text{ L} = 0,1 \text{ mol.}$$

Como por cada mol de hidróxido reaccionan 2 moles de ácido, se consumirá todo el ácido y queda en disolución 0,05 moles de hidróxido y 0,05 moles formados de hipoclorito de calcio, siendo la

$$\text{concentración de ambas especies: } M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,05 \text{ moles}}{0,5 \text{ L}} = 0,1 \text{ M.}$$

b) suponiendo que se ionizan x moles de ácido, la concentración de las distintas especies en el inicio y equilibrio es:



Sustituyendo estos valores en la K_a del ácido, despreciando x en el denominador y operando, sale

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} \Rightarrow 3 \cdot 10^{-8} = \frac{x^2}{0,2 - x} \Rightarrow x = \sqrt{0,2 \cdot 3 \cdot 10^{-8}} = 7,75 \cdot 10^{-5}.$$

Luego, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, siendo el pH de la disolución:
 $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 7,75 \cdot 10^{-5} = 5 - \log 7,75 = 5 - 0,89 = 4,11$.

Resultado: a) $[\text{HClO}] = [\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0,1 \text{ M}$; b) $\text{pH} = 4,11$.

PROBLEMA 2.- El disulfuro de carbono líquido reacciona con O_2 desprendiendo dióxido de carbono y dióxido de azufre, ambos gaseosos.

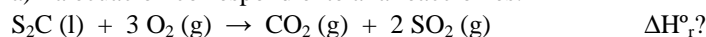
b) Calcula la cantidad de energía involucrada cuando 20 g de disulfuro de carbono reaccionan con 24 L de O_2 , medidos a 25°C y 740 mm Hg.

c) Calcula los moles de H_2O (l) que podrán vaporizar con la energía del apartado b).

DATOS: $\Delta H^\circ_{\text{formación}}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$): CS_2 (l) = 86,3; CO_2 (g) = -393,5; SO_2 (g) = -296,1; H_2O (l) = -285,8; H_2O (g) = -241,9; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; A_r (S) = 32 u; A_r (C) = 12 u.

Solución:

a) La ecuación correspondiente a la reacción es:



$$\Delta H^\circ_r = \sum \Delta H^\circ_{\text{productos}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{reactivos}} = 2 \cdot \Delta H [\text{SO}_2(\text{g})] + \Delta H [\text{CO}_2(\text{g})] - \Delta H [\text{S}_2\text{C}(\text{l})] = 2 \cdot (-296,1) - 393,5 - 86,3 = -1.072 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) Los moles de sustancias que intervienen en la reacción son:

$$\text{Moles } \text{S}_2\text{C}_2: n = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{20 \text{ g}}{76 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,26 \text{ moles.}$$

$$\text{Moles } \text{O}_2: n' = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{740 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot 24 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 0,956$$

La estequiometría de la reacción indica que 1 mol de disulfuro de carbono reacciona con 3 moles de oxígeno, lo que pone de manifiesto que de oxígeno se consumirán $3 \cdot 0,26 = 0,78$ moles, y como se dispuso de 0,956, ello pone de manifiesto que hay exceso de oxígeno.

La energía puesta en juego es $-1.072 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,26 \text{ moles} = -278,72 \text{ kJ}$.

c) La evaporación del agua líquida responde a la expresión; $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, siendo la expresión que determina el valor de la entalpía: $\Delta H^\circ_r = \sum \Delta H^\circ_{\text{productos}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{reactivos}} \Rightarrow \Delta H^\circ_r = -241,9 - (-285,8) = 43,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Con los 278,72 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ desprendidos en la reacción se evaporan los moles de agua líquida:

$$n \text{ moles} = \frac{278,72 \text{ kJ}}{43,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = 6,35 \text{ mole.}$$

Resultado: a) $\Delta H^\circ_r = -1.072 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $-278,72 \text{ kJ}$; c) 6,35 moles.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Sabiendo que $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es un compuesto poco soluble:

a) Escribe su correspondiente equilibrio de disolución y la expresión del producto de solubilidad.

b) Justifica si la disolución del mismo se favorecerá tras la adición de alguna de las siguientes sustancias: FeCl_3 , HCl .

DATOS: $K_{\text{ps}} = 1,1 \cdot 10^{-36}$.

Solución:

a) El equilibrio de ionización del hidróxido es: $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^-$, en el que la solubilidad del ión Fe^{3+} es S , y la de los iones hidróxidos es $3 \cdot S$. La ecuación correspondiente a dicho equilibrio es: $K_{\text{ps}} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = S \cdot (3 \cdot S)^3 \Rightarrow 9 \cdot S^4 = 10^{-36}$.

b) La adición de FeCl_3 aumenta la concentración de Fe^{3+} y ello desplaza el equilibrio hacia la izquierda, por lo que disminuye la solubilidad.

La adición de HCl añade protones, H^+ , lo que provoca su reacción con los iones hidróxidos, OH^- , y ello disminuye su concentración y desplaza el equilibrio hacia la derecha aumentando la solubilidad.

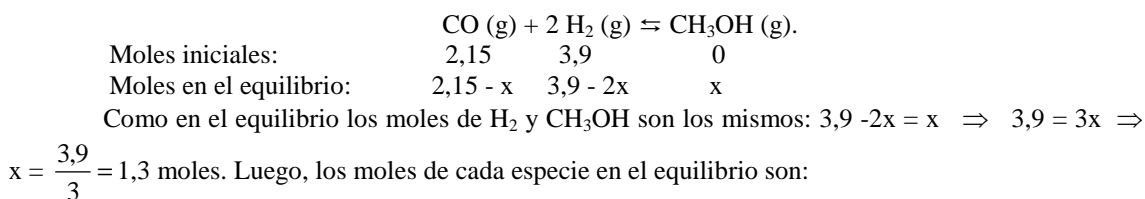
PROBLEMA 1.- La formación del metanol sigue la reacción: $CO(g) + 2 H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$. Si se introducen 3,9 moles de H_2 y 2,15 moles de CO en un recipiente de 4 L y se calientan a 210 °C, se encuentra que en condiciones de equilibrio se tienen los mismos moles de metanol que de hidrógeno. Calcula:

- Las presiones parciales de todas las especies en el equilibrio.
- Las constantes K_c y K_p a 210 °C.

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

Solución:

a) Suponiendo que x es el número de moles de CO que reaccionan, los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:



$CO(g) = 2,15 - 1,3 = 0,85$ moles; $H_2(g) = CH_3OH(g) = 1,3$ moles.

Despejando la presión en la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo valores y operando, se obtiene la presión parcial de cada gas en el equilibrio:

$$P(CO) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,85 \cdot 0,082 \cdot 483}{4} = 8,42 \text{ atm}; \quad P(H_2) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1,3 \cdot 0,082 \cdot 483}{4} = 12,87 \text{ atm};$$

b) Llevando los valores de las presiones parciales a la constante de equilibrio K_p y operando:

$$K_p = \frac{P_p(CH_3OH)}{P_p(CO) \cdot P_p^2(H_2)} = \frac{12,87}{8,42 \cdot 12,87^2} = 9,23 \cdot 10^{-3}.$$

La relación entre las constantes de equilibrio K_p y K_c es: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, en donde Δn es la diferencia de moles entre productos y reactivos, siendo su valor: $\Delta n = 1 - 3 = -2$, por lo que, despejando K_c , sustituyendo valores y operando sale: $K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n} = 9,23 \cdot 10^{-3} \cdot (0,082 \cdot 473)^2 = 13,88$.

Resultado: a) $P(CO) = 8,42 \text{ atm}$; $P(H_2) = P(CH_3OH) = 12,87 \text{ atm}$; b) $K_p = 9,23 \cdot 10^{-3}$; $K_c = 13,88$.

PROBLEMA.- El cinc en polvo reacciona con ácido nítrico dando nitrato de cinc (II), nitrato de amonio y agua.

a) Escribe la ecuación y ajústala por el método del ión-electrón. Señala el agente oxidante y el reductor.

b) Calcula el volumen de ácido nítrico de riqueza 33 % y densidad $1,20 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ para obtener 100 mL de disolución de nitrato de cinc (II) 1,5 M.

DATOS: $A_r(N) = 14 \text{ u}$; $A_r(H) = 1 \text{ u}$; $A_r(O) = 16 \text{ u}$.

Solución:

a) Las semirreacciones de oxidación-reducción son:

Semirreacción de oxidación: $Zn - 2 e^- \rightarrow Zn^{2+}$;

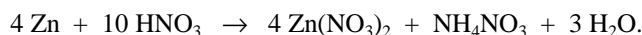
Semirreacción de reducción: $NO_3^- + 10 H^+ + 8 e^- \rightarrow NH_4^+ + 3 H_2O$.

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 4 para igualar los electrones y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la reacción iónica ajustada:

$4 Zn - 8 e^- \rightarrow 4 Zn^{2+}$;

$NO_3^- + 10 H^+ + 8 e^- \rightarrow NH_4^+ + 3 H_2O$.

$4 Zn + NO_3^- + 10 H^+ \rightarrow 4 Zn^{2+} + NH_4^+ + 3 H_2O$, y llevando estos coeficientes a la reacción molecular, teniendo presente que los $10 H^+$ corresponden al ácido nítrico, se obtiene la reacción ajustada:



b) Los moles de nitrato de cinc contenido en los 100 mL de disolución son:

$$n(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = M \cdot V = 1,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,15 \text{ moles.}$$

La concentración de 1 L de disolución de ácido nítrico es:

$$1,2 \frac{\cancel{\text{g disolución}} \cdot 1000 \cancel{\text{ mL disolución}}}{\cancel{\text{ mL disolución}} \cdot \text{L disolución}} \cdot \frac{33 \text{ g } \cancel{\text{HNO}_3}}{100 \text{ g } \cancel{\text{ disolución}}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{HNO}_3}{63 \text{ g } \cancel{\text{NH}_3}} = 6,3 \text{ M}$$

La estequiometría de la reacción indica que 10 moles de ácido producen 4 moles de nitrato, luego, para obtener los 0,15 moles de nitrato se necesitarán $\frac{0,15 \cdot 10}{4} = 0,375$ moles de ácido, que se

$$\text{encuentran disueltos en el volumen: } V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,375 \text{ moles}}{6,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,0595 \text{ L} = 59,5 \text{ mL.}$$

Resultado: V (HNO₃) = 59,5 mL.