

CUESTIÓN 1A.- Se construye una pila galvánica utilizando las siguientes semicélulas:

Una lámina de zinc sumergida en una disolución acuosa de $Zn^{2+}(ac)$.

Un hilo de Ag sumergido en una disolución acuosa de iones $Ag^+(ac)$.

a).- Escribe las semirreacciones de oxidación y de reducción y la reacción global que se producen, de forma espontánea, durante el funcionamiento de la pila, ajustadas por el método de ion-electrón en forma iónica. Indica la especie química que actúa como oxidante y la que actúa como reductora durante el funcionamiento espontáneo de la pila.

b).- Si el cátodo se sustituye por un electrodo de hierro sumergido en una disolución de iones Fe^{2+} ¿funcionará espontáneamente la pila?

DATOS: $E^{\circ}(Ag^+/Ag) = +0,80 V$; $E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 V$; $E^{\circ}(Fe^{2+}/Fe) = -0,44 V$

Solución:

a).- Las semirreacciones de oxido-reducción que se produce en cada semicélula son:

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

Semirreacción de reducción: $Ag^+(ac) + e^- \rightarrow Ag(s)$;

Multiplicando por 2 la semirreacción de reducción se iguala los electrones compartidos, y al sumar las dos semirreacciones, se obtiene la ecuación iónica ajustada:

$Zn(s) - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}(ac)$;

$2 Ag^+(ac) + 2e^- \rightarrow 2 Ag(s)$;

$Zn(s) + 2 Ag^+(ac) \rightarrow Zn^{2+} + 2 Ag(s)$.

Agente oxidante es el que provoca la oxidación de una sustancia reduciéndose él. En este caso es el catión plata, Ag^+ , que al ganar un electrón se reduce a plata metálica.

Como agente reductor actúa el cinc metálico, $Zn(s)$, que provoca la reducción de otra sustancia oxidándose él. En este caso es el metal cinc, $Zn(s)$, que al perder dos electrones se oxida a catión cinc Zn^{2+} .

b).- El potencial de la pila construida es:

$E^{\circ}_{pila} = E^{\circ}_{(reducción)} - E^{\circ}_{(oxidación)} = E^{\circ}_{cátodo} - E^{\circ}_{ánodo} = -0,44 - (-0,76) = 0,32 V > 0$, lo que pone de manifiesto que la pila funciona de forma espontánea.

PROBLEMA 1B.- Se introducen 0,7 moles de Br_2 en un recipiente de 0,5 L de capacidad y se eleva la temperatura a 873K. Una vez establecido el equilibrio $Br_2(g) \rightleftharpoons 2 Br(g)$ en estas condiciones, el grado de disociación es 0,6.

a) Calcula el valor de K_c y K_p a esa temperatura.

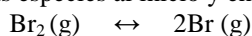
b) Determina las presiones parciales ejercidas por cada componente de la mezcla en el equilibrio.

c) Se observa que, si se suministra calor al sistema, aumenta la cantidad de $Br_2(g)$. Indica razonadamente si la reacción es endotérmica o exotérmica.

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

Solución:

a) Conocido el grado de disociación, $\alpha = 0,6$, ello indica que de un mol de Br_2 se disocia 0,6 moles, siendo los moles de cada una de las especies al inicio y en el equilibrio:



Moles al Inicio:

0,7 0

Moles en el equilibrio: 0,7 (1 - 0,6) 2 · (0,7 · 0,6) = 0,84

Los moles de cada especie en el equilibrio son:

$n_{Br_2}(g) = 0,7 \cdot 0,4 = 0,28$ mole; $n(Br) = 2 \cdot 0,7 \cdot 0,6 = 0,84$ moles

Las concentraciones de las especies en el equilibrio son:

$$[Br_2] = \frac{moles}{V} = \frac{0,28 moles}{0,5 L} = 0,56 M; \quad [Br] = \frac{moles}{V} = \frac{0,84 moles}{0,56 L} = 1,68 M.$$

Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio se obtiene su valor:

$$K_c = \frac{[Br]^2}{[Br_2]} = \frac{1,68^2 M^2}{0,56 M} = 5,04 M.$$

Sabiendo que Δn es la diferencia entre los moles de productos y los moles de reactivos:

$\Delta n = 2 - 1 = 1$, de la relación entre las constantes K_p y K_c se obtiene el valor de K_p :

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 5,04 \cdot 10^{-1} moles \cdot L^{-1} \cdot 0,082 atm \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot 873 K = 360,8 atm.$$

b) Conociendo los moles de cada componente en el equilibrio, aplicando a cada uno la ecuación de estado de los gases ideales en las condiciones del equilibrio, despejando la presión, sustituyendo valores y operando, se tiene:

$$P_{\text{Br}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,28 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 873 \text{ K}}{0,5 \text{ L}} = 40,1 \text{ atm.}$$

$$P_{\text{Br}} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,84 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 873 \text{ K}}{0,5 \text{ L}} = 120,3 \text{ atm}$$

c) Si se suministra calor al sistema, se eleva la temperatura, el sistema responde a esta alteración, desplazándose en el sentido en el que se absorbe calor. Ahora bien, como lo que se incrementa es la cantidad de Br_2 , ello pone de manifiesto que la reacción es exotérmica

Resultado: a) $K_c = 5,04$; $K_p = 360,8$; b) $P_{\text{Br}_2} = 40,1 \text{ atm}$; $P_{\text{Br}} = 120,3 \text{ atm}$.

PROBLEMA 2A.- El valor de la constante del producto de solubilidad a 25 °C del cloruro de plata (AgCl) es $1,7 \cdot 10^{-10}$.

a) **Calcula la solubilidad del cloruro de plata en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.**

b) **Indica, razonadamente, si se formará precipitado cuando se le añade 100 mL de disolución 1 M de NaCl a 1 L de disolución 0,01 M de AgNO_3 .**

DATOS: $A_r(\text{Ag}) = 107,8 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$.

Solución:

a) El equilibrio de ionización de la sal es: $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$.

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

Del producto de solubilidad: $K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = S \cdot S = S^2$, sustituyendo las variables conocidas por sus valores, despejando S y operando:

$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = S \cdot S = S^2$, de donde, $S = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, que en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ es: $S = 1,30 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 143,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

b) Las sales, por ser muy fuerte, se encuentran totalmente ionizadas.

Para conocer las concentraciones de los distintos iones en la disolución que se forma al mezclar ambas disoluciones, se determinan sus moles, se dividen por el volumen total de la nueva disolución y se halla el producto iónico, que se compara con el producto de solubilidad dado; si Q es menor o igual que K_{ps} no se producirá precipitación y si es mayor sí.

Los moles de cada sal en sus disoluciones son:

$n(\text{NaCl}) = M \cdot V = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,1 \text{ moles}$.

$n'(\text{AgNO}_3) = M' \cdot V' = 0,01 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 1 \text{ L} = 0,01 \text{ moles}$.

El equilibrio de ionización del AgCl es: $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$, siendo la concentración de los iones Ag^+ y Cl^- en la nueva disolución:

$$[\text{Ag}] = \frac{\text{moles}}{V} = \frac{0,01 \text{ moles}}{1,1 \text{ L}} = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}; \quad [\text{Cl}^-] = \frac{\text{moles}}{V} = \frac{0,1 \text{ moles}}{1,1 \text{ L}} = 9,1 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$$

Sustituyendo las concentraciones en la expresión del producto iónico del AgCl y operando:

$Q_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 9,1 \cdot 10^{-3} \cdot 9,1 \cdot 10^{-2} = 8,3 \cdot 10^{-4}$, que es mayor que K_{ps} , luego, se produce precipitación del AgCl .

Resultado: a) $S = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; b) Hay precipitación.

PROBLEMA 2B.- La disolución que se obtiene al añadir agua a una disolución acuosa de ácido acético, CH_3COOH , de concentración C_0 , presenta un valor de $\text{pH} = 3$. Teniendo en cuenta que el volumen final de la disolución es 0,4 L, calcula:

a) **La concentración molar inicial de ácido acético en la disolución.**

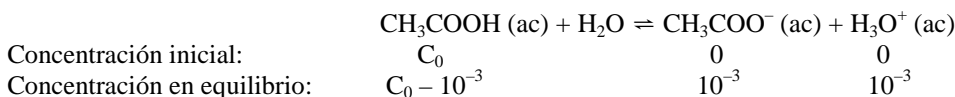
b) **El volumen de NaOH 1M necesario para neutralizar la disolución de ácido acético finalmente obtenida.**

DATO: $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Solución:

a) Si el pH de la disolución es 3, la concentración de iones oxonios, H_3O^+ , es: $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3} M$

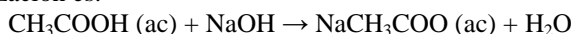
Sabiendo que en el equilibrio la concentración de los iones es $10^{-3} \text{ moles} \cdot L^{-1}$, la concentración de cada una de las especies al inicio y en el equilibrio es:



Llevando estos valores de concentración a la constante ácida del acético, K_a , y operando se tiene el valor de la concentración inicial del acético:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{(10^{-3})^2}{C_0 - 10^{-3}}, \text{ de donde } C_0 = \frac{10^{-6} + 1,8 \cdot 10^{-8}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,057 M.$$

b) La reacción de neutralización es:



La estequiometría de la reacción indica que 1 mol de ácido reacciona con 1 mol de base, es decir, la estequiometría es 1 a 1.

Los moles de ácido en su disolución es:

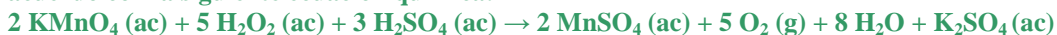
$$\text{Moles de acético: } n = M \cdot V = 0,057 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,4 L = 0,023 \text{ moles,}$$

La neutralización del ácido se consigue haciendo que la disolución de la base NaOH empleada contenga 0,023 moles. Luego, como la disolución de base que se emplea es de concentración 1 M, el volumen en el que se encuentran los moles necesarios para la neutralización es:

$$V_{NaOH} = \frac{\text{moles NaOH}}{\text{concentración}} = \frac{0,023 \text{ moles NaOH}}{1 \text{ moles} \cdot L^{-1}} = 0,023 L \text{ NaOH} = 23 \text{ mL NaOH.}$$

Resultado: a) $C_0 = 0,057 M$; b) $V = 0,023 L = 23 \text{ mL}$.

CUESTIÓN 3B.- La determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , en un agua oxigenada puede llevarse a cabo mediante la valoración denominada permanganimetría, de acuerdo con la siguiente ecuación química:



a) Indica el material de laboratorio necesario para realizar la determinación de la concentración de H_2O_2 en el agua oxigenada comercial, utilizando una disolución de permanganato de potasio. Identifica el material en el que se deposita la disolución acuosa de permanganato y la de agua oxigenada en el inicio de la valoración.

b) En el laboratorio, 10 mL del agua oxigenada se diluyen con agua hasta 100 mL y se toma una alícuota de 10 mL. La valoración de esta alícuota consume, en el punto de equivalencia, 20 mL de una disolución de permanganato de potasio 0,02 M. Calcula la concentración de peróxido de hidrógeno en el agua oxigenada inicial. ¿Cómo se detecta el punto final de la valoración?

DATOS: Masas atómicas: H = 1 u; O = 16 u.

Solución:

a) Bureta con soporte (contiene el permanganato).
Erlenmeyer (contiene la disolución de agua oxigenada).
Pipeta aforada.

Probeta u otro material relevante.

b) Los moles de MnO_4^- que reaccionan en el punto de equivalencia son:
 $n(MnO_4^-) = M \cdot V = 0,02 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,020 L = 0,0004 \text{ moles} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ moles.}$

Los moles de H_2O_2 presentes en la disolución diluida de 10 mL, conocida la estequiometría de la reacción, 5 moles de H_2O_2 a 2 de $KMnO_4$ son:

$$4 \cdot 10^{-4} \text{ moles de } MnO_4^- \cdot \frac{5 \text{ moles } H_2O_2}{2 \text{ moles } MnO_4^-} = 10^{-3} \text{ moles de } H_2O_2.$$

Los moles de H_2O_2 en los 100 mL de disolución inicial son:

$$\frac{10^{-3} \text{ moles } H_2O_2}{10 \text{ mL disolución}} \cdot 100 \text{ mL disolución} = 10^{-2} \text{ moles } H_2O_2.$$

La concentración de H_2O_2 en la disolución inicial es: $[H_2O_2] = \frac{10^{-2} \text{ moles } H_2O_2}{0,01 \text{ L disolución}} = 1 \text{ M}$.

El punto final de la valoración se detecta mediante la aparición de una leve coloración (tonalidad rosa-violeta) al añadir una gota en exceso de permanganato.

Resultado: b) $[H_2O_2] = 1 \text{ M}$; se detecta el punto final por tonalidad rosa-violeta.

CUESTIÓN 5B.- a) Indica, justificando la respuesta, si los siguientes grupos de números cuánticos son posibles para un electrón en un átomo:

a1) (3, 3, 2, $-\frac{1}{2}$); a2) (3, 2, -3, $-\frac{1}{2}$);

b. Formula y nombra los siguientes compuestos orgánicos:

b1) Dos alquenos, isómeros de cadena, de fórmula molecular C_4H_8 .

b2) Dos alcoholes, isómeros de posición, de fórmula molecular $C_4H_{10}O$.

b3) Dos isómeros de función de fórmula molecular C_2H_6O .

Solución:

a) a1) (3, 3, 2, $-\frac{1}{2}$); no es posible pues el número cuántico secundario, **l**, ha de ser menor que el principal, **n**. (Adopta los valores entre **l** = 0 hasta **l** = **n** - 1).

a2) (3, 2, -3, $-\frac{1}{2}$) no es posible porque el número cuántico magnético, **ml**, puede únicamente tomar valores entre -l ... 0 ... + l y no un valor superior al de l

b) $CH_2=CH-CH_2-CH_3$, but-1-eno $CH_2=C(CH_3)_2$, 2-metilpropeno

b2) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$, butan-1-ol; $CH_3-CH_2-CHOH-CH_3$, butan-2-ol

b3) CH_3-O-CH_3 , dimetiléter CH_3-CH_2OH , etanol