

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Se prepara una disolución acuosa de ácido cianhídrico, HCN, disolviendo 0,675 g del ácido en un volumen final de disolución de 250 mL. El pH de la disolución resultante es 5,07. Calcula el valor del grado de disociación y de la constante de ionización del ácido en la disolución acuosa a 25 °C.

DATOS: $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$.

Solución:

La concentración inicial del ácido en la disolución acuosa es: $\frac{0,675 \text{ g}}{0,25 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$.

La concentración de iones oxonios es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5,07} = 10^{0,93} \cdot 10^{-6} = 8,51 \cdot 10^{-6} \text{ M}$,

La concentración al inicio y en el equilibrio de cada una de las especies es:

	$\text{HCN}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CN}^-(\text{ac}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})$	
Concentración inicial	0,1	0
Concentración equilibrio	$0,1 \cdot (1 - \alpha)$	$0,1 \cdot \alpha = 0,1 \cdot \alpha = 8,51 \cdot 10^{-6}$ de donde el

grado de ionización es: $\alpha = \frac{8,51 \cdot 10^{-6}}{0,1} = 8,51 \cdot 10^{-5}$.

La concentración del ácido HCN en el equilibrio es: $[\text{HCN}] = 0,1 \cdot (1 - 8,51 \cdot 10^{-5}) = 0,099 \text{ M}$.

Llevando la concentración de cada especie en el equilibrio a la constante y operando se obtiene

su valor: $K_a = \frac{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]} = \frac{(0,1 \cdot 8,51 \cdot 10^{-5})^2}{0,099} = 7,31 \cdot 10^{-10}$.

Resultado: $\alpha = 8,51 \cdot 10^{-5}$; $K_a = 7,31 \cdot 10^{-10}$.

PROBLEMA 2.- A 250 mL de agua se añade 1 mg de cloruro de plata, AgCl (s), a 25 °C. Determina:

a) Si se disolverá todo el sólido añadido.

b) La $[\text{Ag}^+]$ en la disolución.

Supón que no se observa variación de volumen al añadir el sólido al agua.

DATOS: $A_r(\text{Ag}) = 107,9 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,45 \text{ u}$; $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

Solución:

a) El equilibrio de ionización de la sal AgCl en disolución es:

$\text{AgCl}(\text{disuelto}) \rightarrow \text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$.

Si la solubilidad de la sal es S, la de cada uno de los iones en disolución es también S, siendo la expresión que determina el valor de la constante de solubilidad de la sal:

$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = S \cdot S = S^2 \rightarrow S = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

La masa de AgCl (s) que se encuentra disuelta en los 250 mL de disolución se determina de la solubilidad anterior: $\frac{1,34 \cdot 10^{-5} \text{ moles}}{\text{L}} \cdot \frac{143,5 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \cdot 0,25 \text{ L} = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ g} = 0,48 \text{ mg}$ de AgCl, lo que pone de manifiesto que no se disuelve todo el sólido añadido.

b) Puesto que no se disuelve todo el sólido, la disolución está saturada en AgCl, por lo que, $[\text{Ag}^+] = S = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Resultado: a) No se disuelve todo; b) $[\text{Ag}^+] = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

PROBLEMA 3.- La concentración de peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , en un agua oxigenada puede determinarse mediante valoración redox con permanganato de potasio, KMnO_4 , de acuerdo con la ecuación química:

$2 \text{KMnO}_4(\text{ac}) + 5 \text{H}_2\text{O}_2(\text{ac}) + 3 \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) \rightarrow 2 \text{MnSO}_4(\text{ac}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) + 8 \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{ac})$.

En el laboratorio, 1 mL del agua oxigenada se diluye con agua hasta un volumen final de 20 mL. La valoración exacta de esta disolución consume, en el punto de equivalencia, 15 mL de una disolución acuosa de permanganato de potasio 0,01 M.

- Calcula la concentración de peróxido de hidrógeno en el agua oxigenada inicial.
- Indica el nombre del material de laboratorio que contiene la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno durante la valoración.

Solución:

a) La estequiometría de la reacción indica que 2 moles de permanganato reaccionan con 5 moles de agua oxigenada, luego, determinando los moles de permanganato que reaccionan, se conoce también los de agua oxigenada en su disolución inicial.

Los moles de MnO_4^- que han reaccionado en el punto de equivalencia son:

$$n(KMnO_4) = M \cdot V = 0,01 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,015 \text{ L} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles.}$$

$$\text{Los moles de } H_2O_2 \text{ en la disolución son: } 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \frac{5 \text{ moles } H_2O_2}{2 \text{ moles } KMnO_4} = 3,75 \cdot 10^{-4} \text{ moles.}$$

La concentración del $[H_2O_2]$ en la disolución inicial es:

$$[H_2O_2] = \frac{3,75 \cdot 10^{-4} \text{ moles}}{0,001 \text{ L}} = 0,375 \text{ M.}$$

b) La disolución acuosa de peróxido de hidrógeno se coloca en un erlenmeyer.

Resultado: $[H_2O_2] = 0,375 \text{ M}$.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- Para la reacción química a 425 °C $I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$, $K_c = 54,8$ cuando las concentraciones se expresan el $\text{mol} \cdot L^{-1}$. En un recipiente cerrado de 5 L, en el que inicialmente se ha realizado el vacío, se introducen 13 g de I_2 , 2,02 g de H_2 y 20,04 g de HI. La mezcla se calienta a 425 °C.

a) Indica, de forma razonada, el sentido en el que el sistema evolucionará de forma espontánea para alcanzar el estado de equilibrio.

b) Calcula el valor de la concentración en el equilibrio de cada una de las sustancias que intervienen en la reacción.

DATOS: Masas atómicas: $A_r(I) = 126,91 \text{ u}$; $A_r(H) = 1,01 \text{ u}$

Solución:

a) Para determinar el sentido en el que el sistema evolucionará de forma espontánea hasta que alcanza el estado de equilibrio, se calcula el valor del cociente de reacción, Q_c , y se compara con el valor de la constante de equilibrio K_c . Si $Q_c = K_c$, el sistema se encuentra en equilibrio, si $Q_c < K_c$, el sistema evoluciona hacia la derecha para alcanzar el equilibrio, y si $Q_c > K_c$, el sistema evoluciona hacia la izquierda para alcanzar el equilibrio.

$$\text{La concentración de las distintas especies es: } [HI] = \frac{20,04 \text{ g}}{5 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{128 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,031 \text{ M};$$

$$[I_2] = \frac{13,0 \text{ g}}{5 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{254 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,01 \text{ M}; \quad [H_2] = \frac{2,02 \text{ g}}{5 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,22 \text{ M.}$$

$$\text{El valor de } Q_c \text{ es: } Q_c = \frac{[HI]^2}{[I_2] \cdot [H_2]} = \frac{0,031^2}{0,01 \cdot 0,22} = 0,44$$

Como $Q_c < K_c$, según lo expuesto con anterioridad, sistema evolucionará de forma espontánea en el sentido en el que aumenta el valor de Q_c , hacia la formación de los productos, hacia la derecha de la reacción química tal como se encuentra escrita.

b) Suponiendo que es x la concentración de los reactivos que se consumen, esta concentración al inicio y en el equilibrio para cada especie es:



Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[I_2] \cdot [H_2]} \Rightarrow 54,8 = \frac{(0,031 + 2 \cdot x)^2}{(0,01 - x) \cdot (0,22 - x)} = \frac{0,031^2 + 4 \cdot x^2 + 0,124 \cdot x}{0,0022 + x^2 - 0,23 \cdot x} \Rightarrow 11,47$$

$0,12 + 54,8 \cdot x^2 - 12,6 \cdot x = 0,031^2 + 4 \cdot x^2 + 0,124 \cdot x$ de donde $50,8 \cdot x^2 - 12,48 \cdot x + 0,119 = 0$, que resuelta proporciona para x el valor: $x = 9,94 \cdot 10^{-3} M$.

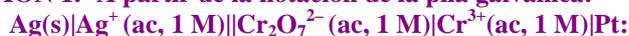
$$[HI]_{eq} = (0,031 + 2 \cdot 9,94 \cdot 10^{-3}) = 0,051 M.$$

$$[I_2]_{eq} = (0,01 - 0,00994) = 6 \cdot 10^{-5} M.$$

$$[H_2]_{eq} = (0,2 - 0,00994) = 0,19 M.$$

Resultado: a) Derecha; b) $[HI]_{eq} = 0,051 M$; $[I_2]_{eq} = 6 \cdot 10^{-5} M$; $[H_2]_{eq} = 0,19 M$.

CUESTIÓN 1.- A partir de la notación de la pila galvánica:

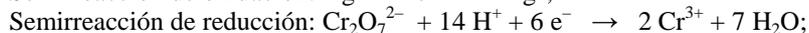
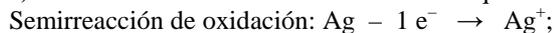


a) Escribe las semirreacciones de oxidación y de reducción y la reacción global, ajustadas por el método del ion-electrón en forma iónica. Indica la especie química que actúa como oxidante y la que actúa como reductora durante el funcionamiento espontáneo de la pila.

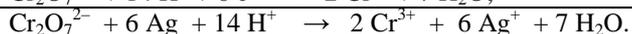
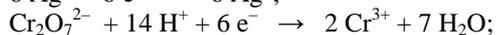
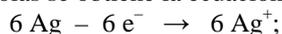
b) Dibuja un esquema de la pila en el que estén representadas la semicelda que actúa como ánodo y la que actúa como cátodo, así como el sentido del flujo de electrones durante el funcionamiento de la pila.

Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción que tienen lugar en medio ácido son:

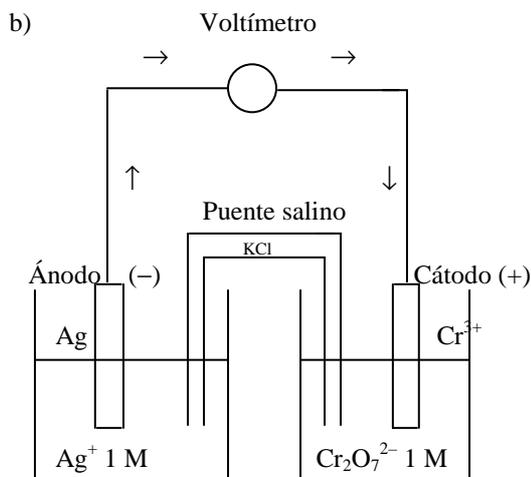


Multiplicando por 6 la semirreacción de oxidación para igualar los electrones intercambiados y sumándolas se obtiene la ecuación iónica ajustada:



Como agente oxidante actúa, en el cátodo, la especie química que se reduce, el $Cr_2O_7^{2-}$.

Como agente reductor actúa, en el ánodo, la especie química que se oxida, la plata, Ag.

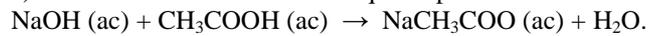


PROBLEMA 2.- Para la determinación del contenido en ácido acético de un vinagre comercial, 10 mL de vinagre se diluyen con agua hasta un volumen final de 35 mL. La neutralización exacta de esta disolución consume 30 mL de disolución acuosa de hidróxido de sodio, NaOH, 0,1 M.

- a) **Calcula la concentración del ácido acético en el vinagre comercial.**
b) **Indica el nombre del material de laboratorio que contiene la disolución acuosa de NaOH.**

Solución:

a) La reacción de neutralización que se produce es:



La estequiometría de la reacción indica que, en el punto de equivalencia los moles de ácido y base han de ser iguales, es decir, $n(\text{NaOH}) = n(\text{CH}_3\text{COOH})$.

Estos moles son: $n(\text{NaOH}) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,03 \text{ L} = 0,003 = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$, que son también los moles de ácido acético en su disolución. Luego, la concentración de CH_3COOH en el vinagre

comercial es: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0,003 \text{ moles}}{0,01 \text{ L}} = 0,3 \text{ M}.$

b) La disolución acuosa de NaOH se alojaría en la bureta.

Resultado: a) $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,3 \text{ M}.$