

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- El fosgeno (COCl_2) es un gas asfixiante que fue empleado como arma química en la 1ª Guerra Mundial. Cuando se calienta a 707°C se descompone estableciéndose el equilibrio:

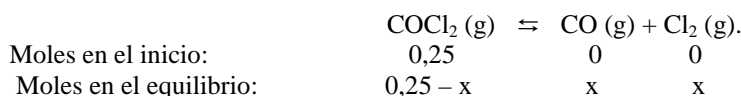
$\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. En un recipiente de 5 litros se introducen 0,25 moles de COCl_2 y cuando se alcanza el equilibrio la presión en el recipiente es 6,26 atm. Calcular:

- El número de moles de cada sustancia presentes en el equilibrio
- El valor de la constante de concentraciones K_c
- El valor de la constante de presiones K_p

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

Solución:

a) Suponiendo que descomponen x moles de fosgeno, los moles de cada especie al inicio y en el equilibrio son:



Los moles totales en el equilibrio son: $n_t = 0,25 - x + x + x = 0,25 + x$, que en las condiciones expuestas ejercen una presión de 6,26 atm.

Despejando los moles totales de la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo las variables por sus valores y operando se tiene:

$$n_t = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \Rightarrow 0,25 + x = \frac{6,26 \text{ atm} \cdot 5 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 980 \text{ K}} = 0,39 \Rightarrow x = 0,39 - 0,25 = 0,14 \text{ moles.}$$

Luego, los moles de cada sustancia en el equilibrio son:

$$\text{COCl}_2 = 0,25 - 0,14 = 0,11 \text{ moles; } \text{CO} = \text{Cl}_2 = 0,14 \text{ moles.}$$

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

$$[\text{COCl}_2] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,11 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,022 \text{ M; } [\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,14 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,028 \text{ M.}$$

Llevando estos valores a la constante de equilibrio se tiene su valor:

$$K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{0,028 \cdot 0,028}{0,022} = 0,0356.$$

c) $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, y como $\Delta n = 2 - 1 = 1$ se tiene que:

$$K_p = 0,0356 \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 980 \text{ K} = 28,6.$$

También se puede hacer determinando la presión parcial de cada gas en el equilibrio, llevando los valores a la constante de equilibrio K_p y operando.

Resultado: a) $\text{COCl}_2 = 0,11$ moles; $\text{CO} = \text{Cl}_2 = 0,14$ moles; b) $K_c = 0,0356$; c) $K_p = 28,6$.

PROBLEMA 2.- Un matraz lleva la etiqueta: disolución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH) 10^{-3} M.

a) ¿Cuál será su pH?

b) ¿Qué volumen de ácido clorhídrico (HCl) 0,02M necesitaremos para neutralizar 250 ml de esa disolución?

c) Si mezclamos 100 mL de la disolución de hidróxido de sodio anterior con 20 mL de la disolución de ácido clorhídrico. ¿Cuál será el pH de la mezcla?

Solución:

a) Se trata de una base fuerte que se encuentra totalmente ionizada, por lo que la concentración de iones hidróxidos es la misma que la de la base, es decir, $[\text{OH}^-] = 10^{-3}$ M, y el pOH de la disolución es: $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 10^{-3} = 3$, y el pH de la disolución: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3 = 11$.

b) En los 250 mL de disolución básica se encuentran disueltos los moles:

$$n(\text{NaOH}) = M \cdot V = 0,001 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,250 \text{ L} = 0,00025 \text{ moles.}$$

La ecuación de la reacción de neutralización es: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, en la que se observa que su estequiometría es 1 a 1, es decir, un mol de ácido neutraliza un mol de base, luego, el volumen de HCl empleado ha de contener disueltos 0,00025 moles. Este volumen es:

$$V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,00025 \text{ moles}}{0,02 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,0125 \text{ L} = 12,5 \text{ mL}.$$

c) Los moles contenidos en los volúmenes de ácido y base propuestos son:

$$n(\text{NaOH}) = M \cdot V = 0,001 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,100 \text{ L} = 0,0001 \text{ moles}.$$

$$n(\text{HCl}) = M' \cdot V' = 0,02 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,020 \text{ L} = 0,0004 \text{ moles}.$$

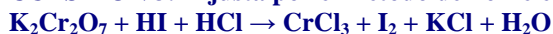
Al ser la estequiometría 1 a 1, sobran moles de ácido, reactivo en exceso, concretamente 0,0003 moles, que al encontrarse disueltos en el volumen total, $V = 0,120 \text{ L}$, proporciona a la disolución la

concentración: $[\text{HCl}] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,0003 \text{ moles}}{0,120 \text{ L}} = 0,0025 \text{ M}$; y por ser ácido muy fuerte está totalmente

ionizado, siendo el pH de la disolución: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,0025 = 2,6$.

Resultado: a) pH = 11; b) V = 12,5 mL; c) pH = 2,6.

CUESTIÓN 3.- Ajusta por el método del ión-electrón la siguiente reacción:



a) ¿Cuál es la especie oxidante y cuál es la reductora? ¿Qué especie se oxida y cuál se reduce?

b) Ajusta la reacción iónica.

c) Ajusta la reacción global.

Solución:

a) La especie oxidante es la que produce la oxidación de otra reduciéndose ella. Esta especie es el dicromato de potasio.

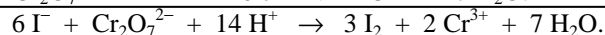
Especie reductora es la que provoca la reducción de otra oxidándose ella. Esta especie es el yoduro de hidrógeno.

Luego, se oxida el I^- a I_2 , y se reduce el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a Cr^{3+} .

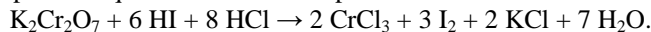
b) Las semirreacciones de oxido-reducción son:



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3 y sumándolas para eliminar los electrones intercambiados, se obtiene la reacción iónica ajustada:



c) La ecuación global ajustada se obtiene llevando los coeficientes anteriores a dicha ecuación, teniendo presente que los 14 H^+ se comparten entre los iones dicromato y el ácido clorhídrico:



OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- Para el tratamiento de lesiones fúngicas en la piel es posible usar lociones que contienen ácido benzoico. Para ello se disuelven 0,61 g de ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) en agua hasta un volumen de 100 mL, estableciéndose el siguiente equilibrio:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Si su grado de disociación en estas condiciones es $8,1 \cdot 10^{-2}$. Calcular:

a) La constante de acidez (K_a) del ácido benzoico.

b) El pH de la disolución.

c) La concentración de ácido benzoico que queda sin disociar presente en el equilibrio.

d) El efecto que tendrá sobre las concentraciones presentes en el equilibrio la adición de pequeñas cantidades de ácido clorhídrico (HCl)

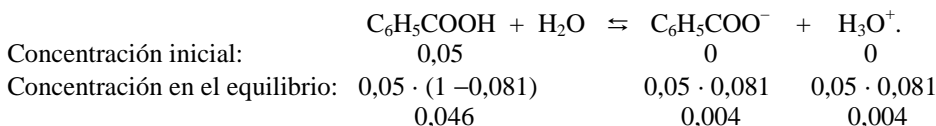
DATOS: $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

a) La concentración de la disolución de ácido benzoico que se obtiene es:

$$M = \frac{\frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}}}{\text{volumen}} = \frac{\frac{0,61\text{g}}{122\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{0,1\text{L}} = 0,05 \text{ M}$$

El grado de disociación del ácido es 0,081, tanto por uno de moles disociados, siendo la concentración de las distintas especies al inicio y en el equilibrio:



Sustituyendo estas concentraciones en la constante de acidez del ácido:

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{0,004 \cdot 0,004}{0,046} = 3,56 \cdot 10^{-4}$$

b) El pH de la disolución se halla calculando el menos logaritmo de la concentración de H_3O^+ :
 $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 4 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 4 = 3 - 0,60 = 2,40$.

c) La concentración de ácido benzoico sin disociar es 0,046 M.

d) La adición de ácido clorhídrico incrementa la concentración de los iones oxonios, por lo que el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, formación del ácido benzoico, aumentando su concentración y disminuyendo la del benzoato.

Resultado: a) $K_a = 3,56 \cdot 10^{-4}$; b) $\text{pH} = 2,40$; c) 0,046 M; d) Desplaza a izquierda.

PROBLEMA 2.- a) Si la solubilidad del cromato de plata (Ag_2CrO_4) a 20°C es $2,5 \cdot 10^{-4}$ moles $\cdot \text{L}^{-1}$. ¿Cuál será el valor de su constante del producto de solubilidad?

b) La constante del producto de solubilidad del sulfato de bario (BaSO_4) es $1,5 \cdot 10^{-10}$ a 20°C . Calcula su solubilidad (moles $\cdot \text{L}^{-1}$) a esa temperatura.

c) Razona qué le ocurrirá a una disolución saturada de sulfato de bario (BaSO_4) si disolvemos en ella una sal muy soluble como el sulfato de sodio (Na_2SO_4)

Solución:

a) La ecuación de disociación de la sale es: $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$.

Al producirse 2 iones plata, Ag^+ , y un ión cromato, CrO_4^{2-} , en la disolución, la solubilidad de la misma es la concentración del ión cromato o el doble de la concentración de iones plata, es decir, $S = [\text{CrO}_4^{2-}]$ o $2 \cdot [\text{Ag}^+] = 2 \cdot S$, siendo la expresión de su producto de solubilidad:

$$K_{ps} (\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{CrO}_4^{2-}] \cdot [\text{Ag}^+]^2 = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3$$

$$K_{ps} (\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-4} \cdot (2,5 \cdot 10^{-4})^2 = 1,56 \cdot 10^{-11}$$

b) El equilibrio de disociación de la sal es: $\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$.

Para conocer o determinar la solubilidad del sulfato de bario, de la expresión $K_{ps} = S \cdot S = S^2$, se despeja la solubilidad S, y se obtiene su valor:

$$K_{ps} (\text{BaSO}_4) = S \cdot S = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,5 \cdot 10^{-10}} = 1,22 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

c) Se incrementa la concentración de iones sulfato, y por efecto del ión común, este ión reacciona con iones bario desplazando el equilibrio hacia la izquierda, hacia la formación del compuesto poco soluble, disminuyendo así su solubilidad.

Resultado: a) $K_{ps} = 1,56 \cdot 10^{-11}$; b) $S = 1,22 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; c) Disminuye la solubilidad.

PROBLEMA 3.- Para evitar la corrosión de una pieza metálica se le aplica un tratamiento electrolítico usando una disolución de dicloruro de zinc (ZnCl_2)

- a) Indica las reacciones que tendrán lugar en el ánodo y en el cátodo.
 b) ¿Cuánto tiempo será necesario para depositar 3,27 g de Zn sobre la pieza si la intensidad de la corriente es de 1,5 A?
 c) ¿Qué volumen de gas cloro, medido a 1 atm y 27 °C se desprenderá?
 DATOS: $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $A_r(\text{Zn}) = 65,4 \text{ u}$. $F = 96.500 \text{ C}$. $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

- a) En el cátodo (-) se reduce el ión cinc, Zn^{2+} , que se deposita en el electrodo.
 Cátodo (-): $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$.
 En el ánodo (+) se oxida el ión cloruro, Cl^- , a cloro molecular que se desprende.
 Ánodo (+): $2 \text{Cl}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$

b) Aplicando la expresión deducida de las leyes de Faraday, se despeja el tiempo, se sustituyen las variables por sus valores y se opera, obteniéndose el valor:

$$t = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot I} = \frac{3,27 \text{ g} \cdot 2 \cdot 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}{65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1,5 \text{ C} \cdot \text{s}^{-1}} = 6.433,33 \text{ s}.$$

c) Empleando la expresión anterior, despejando la masa, sustituyendo las demás variables por sus valores y operando, se obtienen los gramos de cloro desprendidos en los 1.930 s.

$$m = \frac{t \cdot M \cdot I}{z \cdot F} = \frac{6.433,33 \text{ s} \cdot 72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1,5 \text{ C} \cdot \text{s}^{-1}}{2 \cdot 96.500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3,6 \text{ g}, \text{ a los que corresponden los moles:}$$

$$3,6 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{72 \text{ g}} = 0,05 \text{ moles}, \text{ que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales, despejando}$$

el volumen y sustituyendo las demás variables por sus valores y operando, se tiene el valor:

$$P \cdot V = n R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,05 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 1,23 \text{ L}.$$

Resultado: b) $t = 1.390 \text{ s}$; c) $V = 1,23 \text{ L}$.