

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- En un recipiente de 10 litros de capacidad se introducen 2 moles de yodo y 4 moles de hidrógeno, elevando la temperatura a 250°C. Cuando se establece el equilibrio se obtienen 3 moles de yoduro de hidrógeno gas: $I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$

- a) Calcula los moles de cada especie en el equilibrio.
b) Halla los valores de K_c y K_p .

Solución:

a) Lo moles de cada sustancia antes y en el equilibrio son, suponiendo que de I_2 e H_2 reaccionan “x” moles:

	$H_2(g)$	$+ I_2(g)$	\rightleftharpoons	$2 HI(g)$
Moles iniciales:	4	2		0
Moles en el equilibrio:	$4 - x$	$0,5 - x$		$2 \cdot x$

Los moles de HI en el equilibrio son 3 de donde se deduce que: $2 \cdot x = 3 \Rightarrow x = \frac{3}{2} = 1,5$ moles. Luego, los moles de cada especie en el equilibrio son: $n(H_2) = 4 - 1,5 = 2,5$ moles; $n(I_2) = 2 - 1,5 = 0,5$ moles; $n(HI) = 3$ moles.

b) La concentración en el equilibrio de cada sustancia es:

$$[H_2] = \frac{2,5 \text{ moles}}{10 L} = 0,25 M; \quad [I_2] = \frac{0,5 \text{ moles}}{10 L} = 0,05 M; \quad [HI] = \frac{3 \text{ moles}}{10 L} = 0,3 M.$$

Sustituyendo estos valores en la constante de equilibrio K_c y operando se tiene:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{(0,3)^2 M^2}{0,25 \cdot 0,05 M^2} = 7,2.$$

La relación entre las constantes de equilibrio K_c y K_p es: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, en donde Δn es la diferencia entre los moles de los productos y reactivos de la reacción, que en este caso vale: $\Delta n = 2 - 2 = 0$, siendo el valor de $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^0 \Rightarrow K_p = K_c = 54,3$.

Resultado: a) $H_2 = 2,6$ moles; $I_2 = 0,5$ moles; $HI = 3$ moles; b) $K_c = 7,3$; $K_p = 54,3$.

PROBLEMA 2.- Calcula:

- a) ¿Cuántos gramos de hidróxido de sodio necesitaremos disolver en agua para preparar 100 mL de una disolución de pH = 12?
b) ¿Cuántos mL de disolución acuosa 0,10 M de ácido clorhídrico (cloruro de hidrógeno) se necesitan para neutralizar los 100 mL de la disolución anterior?
DATOS: Na = 23 u.; O = 16 u.; H = 1 u.

Solución:

a) El hidróxido de sodio, NaOH, es una base muy fuerte que en disolución acuosa se encuentra totalmente ionizada.

Si el pH de la disolución ha de ser 12, la concentración de iones oxonios, H_3O^+ , ha de ser: $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-12} M$, y como $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \Rightarrow [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-12}} = 10^{-2} M$, que es también la concentración de la disolución. Luego, despejando los moles de hidróxido de la definición de molaridad, sustituyendo valores y operando se obtiene el valor: $n(NaOH) = M \cdot V = 10^{-2} \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,1 L = 10^{-3} \text{ moles}$, a los que corresponden la masa: $10^{-3} \text{ moles} \cdot 40 \frac{g}{mol} = 0,04 \text{ gramos de NaOH}$.

b) La reacción de neutralización es: $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$ en la que se indica que un mol de base reacciona con un mol de ácido, y como en la disolución básica hay 0,01 moles, de ácido serán necesarios, también, 0,01 moles para conseguir la neutralización, necesiándose para ello un volumen de disolución: $V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,001 \text{ moles}}{0,1 \text{ moles} \cdot L^{-1}} = 0,01 L = 10 \text{ mL}$.

Resultado: a) 0,04 g NaOH; b) V = 10 mL HCl.

CUESTIÓN 3.- Para la siguiente reacción de oxidación en medio ácido:



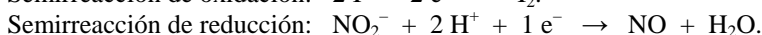
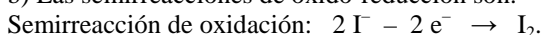
- a) ¿Qué especie es la oxidante y cuál la reductora? ¿Qué especie se oxida y cuál se reduce?
b) Ajusta la reacción iónica por el método ión-electrón
c) Ajusta la reacción global.

Solución:

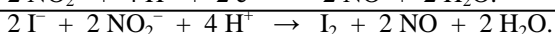
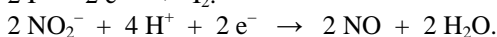
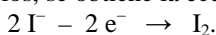
a) Oxidante es la especie que provoca la oxidación de otra especie reduciéndose ella, y reductora la que reduce a otra especie oxidándose ella.

En la reacción propuesta la especie oxidante es el KNO_2 que provoca la oxidación del I^- a yodo molecular, mientras que la especie reductora es el KI que reduce NO_2^- a NO. (el nitrógeno pasa de número de oxidación +3 a +2).

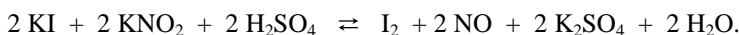
b) Las semirreacciones de oxido-reducción son:



Multiplicando la semirreacción de reducción por 2 para igualar los electrones y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



c) Llevando los coeficientes de la ecuación iónica ajustada a la molecular, queda esta también ajustada al considerar que los 4 H^+ corresponden a dos moles de ácido sulfúrico:



OPCIÓN B

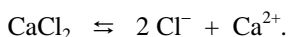
PROBLEMA 1.- a) Calcula el producto de solubilidad del fluoruro de calcio (difluoruro de calcio) sabiendo que la solubilidad en agua es de $0,016 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

b) La constante del producto de solubilidad del yoduro de plomo(II) (diyoduro de plomo) es $7,1 \cdot 10^{-9}$, a 25°C . Calcula la concentración de ion Pb^{2+} en moles por litro en una disolución saturada.

DATOS: F = 19 u.; Ca = 40 u.

Solución:

a) El equilibrio de ionización del cloruro de calcio, sal poco soluble en agua es:



De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la sal en disolución es S moles $\cdot \text{L}^{-1}$, esa es la concentración de los iones Ca^{2+} y Cl^- , y la solubilidad de los iones Ca^{2+} y Cl^- son S y $2 \cdot \text{S}$, siendo el producto de solubilidad de la sal poco soluble:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = \text{S} \cdot (2 \cdot \text{S})^2 = 4 \cdot \text{S}^3 = 4 \cdot 0,016^3 \text{ g}^3 \cdot \text{L}^{-3} = 1,64 \cdot 10^{-5} \text{ g}^3 \cdot \text{L}^{-3}.$$

b) El equilibrio de ionización de la sal es: $\text{PbI}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{I}^-$.

Al igual que en el apartado anterior, la solubilidad de la sal es la concentración de los iones Pb^{2+} y I^- , y sus solubilidades son S para el catión Pb^{2+} y $2 \cdot \text{S}$ para el anión I^- . El producto de solubilidad de la sal es: $K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = \text{S} \cdot (2 \cdot \text{S})^2 = 4 \cdot \text{S}^3$. Despejando la solubilidad, sustituyendo valores y

operando se obtiene para la solubilidad el valor: $\text{S} = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{7,1 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, que es también

la concentración molar del catión Pb^{2+} .

Resultado: a) $K_{ps} = 1,64 \cdot 10^{-5} \text{ g}^3 \cdot \text{L}^{-3}$; b) $[\text{Pb}^{2+}] = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

PROBLEMA 2.- Se sabe que 100 mL de una disolución de monoxoclorato(I) de hidrógeno [ácido hipocloroso] que contiene 1,05 g de ácido, tiene un pH de 4,1. Calcula:

- a) El grado de disociación.
b) El valor de K_a .

DATOS: Cl = 35,5 u.; O = 16 u.; H = 1u.

Solución:

a) Los moles de HClO contenidos en los 100 mL de disolución son:

$$n = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{1,05 \text{ g}}{52,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,02 \text{ moles de HClO.}$$

Si el pH de la disolución es 4,1, ello pone de manifiesto que la concentración de iones oxonios, H_3O^+ en el equilibrio de ionización es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4,1} = 10^{0,9} \cdot 10^{-5} = 7,94 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$

$$\text{La concentración inicial del ácido es: } M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,02 \text{ moles}}{0,1 \text{ L}} = 0,2 \text{ M.}$$

El equilibrio de ionización del HClO en disolución es: $\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, y en él, la concentración de iones oxonios es $7,94 \cdot 10^{-5}$ la concentración de ácido que se ha disociado, luego, el grado de disociación, en %, es el cociente entre la especie disociada y la inicial multiplicado por 100:

$$\alpha = \frac{7,94 \cdot 10^{-5}}{0,2} \cdot 100 = 3,97 \cdot 10^{-3} \text{ \%}.$$

b) Al ser la concentración de las especies en el equilibrio: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{ClO}^-] = 7,94 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ y $[\text{HClO}] = 0,2 - 7,94 \cdot 10^{-5} \approx 0,2 \text{ M}$, llevándolas a la constante ácida y operando se obtiene su valor:

$$K_a = \frac{[\text{ClO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCl}]} = \frac{(7,94 \cdot 10^{-5})^2}{0,2} = 3,15 \cdot 10^{-8}.$$

Resultado: a) $\alpha = 3,97 \cdot 10^{-3} \text{ \%}$; b) $K_a = 3,15 \cdot 10^{-8}$.

CUESTIÓN 3.- Se construye una pila galvánica con electrodos normales de Sn^{2+}/Sn y Zn^{2+}/Zn , cuyos potenciales estándar de reducción son $-0,14 \text{ V}$ y $-0,76 \text{ V}$ respectivamente.

a) Escribe las semirreacciones y la reacción global.

b) Indica el electrodo que actúa como cátodo y el que actúa como ánodo.

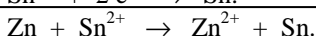
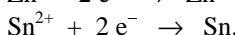
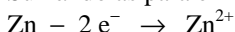
c) Escribe la notación de la pila y calcula la fuerza electromotriz de la misma.

Solución:

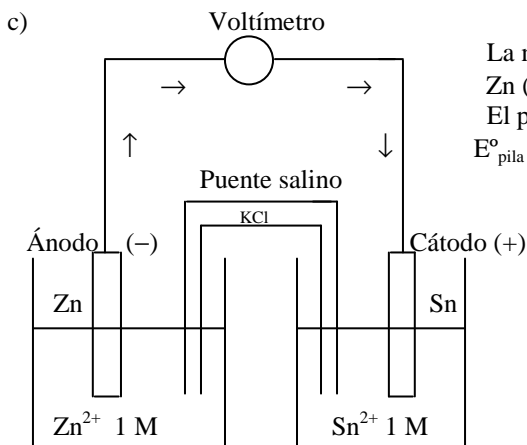
a) Las semirreacciones de oxido-reducción que tiene lugar son:

Ánodo, oxidación: $\text{Zn} - 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$; Cátodo, reducción: $\text{Sn}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Sn}$.

Sumándolas para eliminar los electrones se tiene la ecuación iónica global ajustada:



b) El electrodo que actúa como cátodo es el del par Sn^{2+}/Sn (en él se produce la reducción), y el que actúa como ánodo es el del par Zn^{2+}/Zn , (y se produce la oxidación que cambia el signo al potencial de reducción del par).



La notación de la pila es:



El potencial se determina por la expresión:

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = -0,14 \text{ V} + 0,14 \text{ V} = 0,62 \text{ V}.$$