

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- La solubilidad del CaF_2 es de $90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ a 25°C . Calcula:

- La concentración de Ca^{2+} y F^- en una disolución saturada de dicha sal.
- El producto de solubilidad de la sal a esa temperatura.

DATOS: Masas atómicas: $\text{F} = 19 \text{ u}$; $\text{Ca} = 40 \text{ u}$.

Solución:

a) La ionización del CaF_2 en disolución acuosa es: $\text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{F}^-$,
De donde se deduce que la solubilidad de ión F^- es $2 \cdot S$, doble que la del ión Ca^{2+} , S ; la solubilidad de la sal es: $90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1.000 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{78 \text{ g}} = 1,15 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, que es la concentración del catión Ca^{2+} , mientras que el doble de ella es la concentración del anión F^- , $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

b) De la expresión del producto de solubilidad se determina su valor:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = 1,15 \cdot 10^{-3} \cdot (2,3 \cdot 10^{-3})^2 = 6,08 \cdot 10^{-9}.$$

$$\text{O también: } K_{\text{ps}} = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3 = 4 \cdot (1,15 \cdot 10^{-3})^3 = 6,08 \cdot 10^{-9}.$$

Resultado: a) $[\text{Ca}^{2+}] = 1,15 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{F}^-] = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; b) $K_{\text{ps}} = 6,08 \cdot 10^{-9}$.

PROBLEMA 2.- Se añaden 7 g de amoníaco a la cantidad de agua necesaria para obtener 500 mL de disolución. Calcula:

- El grado de disociación del amoníaco.
- El pH de la disolución resultante.

DATOS: $K_{\text{b}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$; Masas atómicas: $\text{H} = 1 \text{ u}$; $\text{N} = 14 \text{ u}$.

Solución:

a) La disolución preparada presenta una concentración:
$$M = \frac{n \text{ (moles)}}{V \text{ (L)}} = \frac{\frac{7 \text{ g}}{17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{0,5 \text{ L}} = 0,82 \text{ M}.$$

Llamando α al grado de disociación, las concentraciones en el equilibrio de las especies que lo componen son:

$\text{NH}_3 \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ \text{ (aq)} + \text{OH}^- \text{ (aq)}$

Concentración en el equilibrio: $0,82 \cdot (1 - \alpha)$ $0,82 \cdot \alpha$ $0,82 \cdot \alpha$

que sustituidas en la constante básica, K_{b} , del amoníaco, despreciando α en el denominador por ser muy inferior a 1, sale el valor:

$$K_{\text{b}} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(0,82 \cdot \alpha)^2}{0,82 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,82}} = 4,68 \cdot 10^{-3} = 4,68 \cdot 10^{-1} \%$$

b) La concentración de iones OH^- es $4,68 \cdot 10^{-3} \cdot 0,82 = 3,84 \cdot 10^{-3}$, lo que permite determinar el pOH de la disolución, que al restarlo de 14 proporciona el pH de la misma:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 3,84 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 3,84 = 3 - 0,58 = 2,42.$$

$$\text{El pH es: } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,42 = 11,58.$$

Resultado: a) $\alpha = 4,68 \cdot 10^{-1} \%$; b) $\text{pH} = 11,58$.

CUESTIÓN 3.- Dados los siguientes potenciales de reducción estándar:

$E^\circ (\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V}$; $E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$.

Contesta si son verdaderas o falsas las siguientes cuestiones justificando la respuesta y escribiendo en caso afirmativo las correspondientes reacciones:

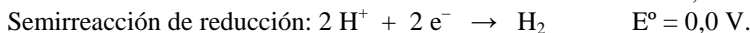
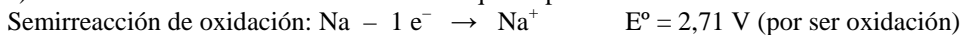
a) ¿Se desprenderá hidrógeno cuando se introduce una barra de sodio en una disolución 1 M de ácido clorhídrico?

b) ¿Se desprenderá hidrógeno cuando se introduce una barra de cobre en una disolución acuosa de ácido clorhídrico 1 M .

c) ¿Podrá el sodio metálico reducir a los iones Cu (II) ?

Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción que se producirían son:

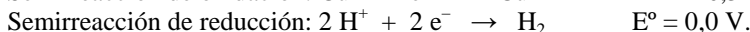


Multiplicando por 2 la semirreacción de oxidación, excepto el potencial, para igualar los electrones y sumándolas para eliminarlos, se tiene:



$2 \text{Na} + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{H}_2 \quad E^\circ = 2,71 \text{ V}$, que por ser positivo indica que si se produce desprendimiento de hidrógeno cuando se introduce una barra de sodio en una disolución de HCl.

b) Procediendo de igual manera se determina la veracidad o falsedad de la pregunta.

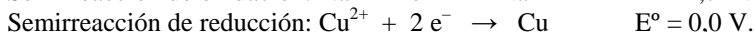
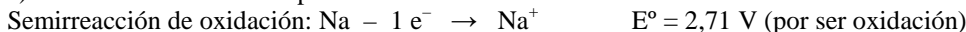


Sumando las semirreacciones para eliminar los electrones se determina el valor del potencial y la veracidad o falsedad de la pregunta.



$\text{Cu} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2 \quad E^\circ = -0,34 \text{ V}$, que al ser negativo pone de manifiesto que la barra de cobre no desprende hidrógeno al introducirla en una disolución de HCl.

c) Las semirreacciones del proceso son:



Multiplicando por 2 la semirreacción de oxidación, excepto el potencial, para igualar los electrones y sumándolas para eliminarlos, se tiene:



$2 \text{Na} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{Cu} \quad E^\circ = 3,05 \text{ V}$, valor positivo que pone de manifiesto que el sodio metálico reduce a los cationes Cu^{2+} .

Resultado: a) Se desprende H_2 ; b) No desprende H_2 ; c) Hay reducción.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Dadas las especies químicas tetracloruro de carbono y amoníaco:

a) Indica la geometría de las moléculas. Justifica la respuesta.

b) Indica el número de pares de electrones no compartidos del átomo central.

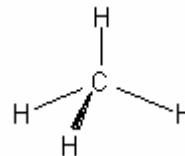
c) Justifica la polaridad de las mismas.

d) Nombra los siguientes compuestos: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; HClO_4 ; Na_2S ; Co_2O_3 ; NaNO_2 .

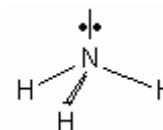
DATOS: Z (C) = 6, Z (Cl) = 17; Z (N) = 7; Z (H) = 1.

Solución:

a) En la molécula CH_4 el átomo de carbono promociona uno de sus electrones 2s al único orbital 2p vacío que le queda adquiriendo covalencia 4, lo que le permite unirse a cuatro átomos de hidrógeno, por lo que su estructura de Lewis es la que corresponde a cuatro pares de electrones compartidos alrededor del carbono. Estos pares de electrones compartidos, para conseguir que la repulsión entre ellos sea mínima, se orientan en el espacio hacia los vértices de un tetraedro, en cada uno de los cuales solapa un átomo de hidrógeno.



En la molécula de amoníaco, NH_3 , el nitrógeno híbrida sus orbitales 2s y 2p, produciendo cuatro orbitales híbridos sp^3 equivalentes, en forma y energía, dirigidos hacia los vértices de un tetraedro regular, ocupando uno de ellos un par de electrones no compartidos, y los otros tres solapan con un átomo de hidrógeno, por lo que la geometría de la molécula es piramidal trigonal.



b) Como se ha expuesto en el apartado anterior, los pares de electrones compartidos que rodean al átomo de carbono y nitrógeno son 4.

c) La escasa diferencia de electronegatividad entre los átomos que componen la molécula CH_4 junto a la geometría de las mismas, justifican que el momento dipolar resultante de los momentos dipolares de los enlaces sea cero y, por ello, la molécula es apolar.

La molécula de amoníaco, debido a la diferencia de electronegatividad de sus átomos, tiene polarizado los enlaces $\text{N}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$, y debido a su geometría, el momento dipolar resultante, es decir, la suma de los momentos dipolares de los enlaces es distinto de cero, siendo la molécula polar.

d) Dicromato de potasio; ácido perclórico; sulfuro de sodio; óxido de cobalto (III); nitrito de sodio.

PROBLEMA 1.- En un recipiente de 5 litros se introducen 1,84 moles de nitrógeno y 1,02 moles de oxígeno. Se calienta el recipiente hasta 2.000 ° C estableciéndose el equilibrio de formación del óxido nítrico (NO). En estas condiciones reaccionan 0,055 moles del nitrógeno introducido:

$\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g})$. **Calcula:**

a) El valor de K_c a dicha temperatura.

b) La presión total en el recipiente, una vez alcanzado el equilibrio.

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

Solución:

a) La estequiometría de la ecuación química indica que un mol de N_2 reaccionan con un mol de O_2 para producir dos moles de NO, por lo que, si reaccionan x moles de N_2 y O_2 se formarán $2 \cdot x$ moles NO. Luego, si se consumen en la reacción 0,055 moles de N_2 , como se han introducido 1,84 moles de N_2 y 1,02 moles de O_2 , los moles iniciales y en el equilibrio de las distintas especies son:

	$\text{N}_2(\text{g})$	+	$\text{O}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2 \text{NO}(\text{g})$
Moles en el inicio:	1,84		1,02		0
Moles en el equilibrio:	$1,84 - 0,055$		$1,02 - 0,055$		$2 \cdot 0,055$
	1,785		0,965		0,11

La concentración en el equilibrio de cada especie es: $[\text{N}_2] = \frac{1,785 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,357 \text{ M}$;

$[\text{O}_2] = \frac{0,965 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,193 \text{ M}$; $[\text{NO}] = \frac{0,11 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,022 \text{ M}$.

Sustituyendo estos valores de concentración en la expresión de K_c obtiene su valor:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]} = \frac{0,022^2 \text{ M}^2}{0,0357 \text{ M} \cdot 0,193 \text{ M}} = 7 \cdot 10^{-2}$$

b) Los moles totales en el equilibrio son $1,785 + 0,965 + 0,11 = 2,86$ siendo la presión total en el equilibrio:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_t = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2,86 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 2.273 \text{ K}}{5 \text{ L}} = 106,61 \text{ atm.}$$

Resultado: a) $K_c = 7 \cdot 10^{-2}$; b) $P_t(\text{eq}) = 106,61 \text{ atm}$.

PROBLEMA 2.- La constante K_b del amoníaco es $1,8 \cdot 10^{-5}$ a 25 ° C en disolución acuosa. Calcula:

a) La concentración de las especies iónicas en una disolución 0,2 M de amoníaco.

b) El pH de la disolución y el grado de disociación del amoníaco.

Solución:

a) Llamando "x" a la concentración de base que se disocia, las concentraciones en el equilibrio de las distintas especies que lo forman son:

	$\text{NH}_3(\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	\rightleftharpoons	$\text{NH}_4^+(\text{aq})$	+	$\text{OH}^-(\text{aq})$
Concentración en el equilibrio:	$0,2 - x$				x		x

que llevadas a la constante básica, K_b , del amoníaco, despreciando x en el denominador por ser muy inferior a 0,2, sale para el valor de x :

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,2 - x} \Rightarrow x = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

La concentración de las distintas especies en el equilibrio son: $[NH_3] = 0,2 - 0,0019 = 0,198 \text{ M}$;
 $[NH_4^+] = [OH^-] = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

b) Restando de 14 el pOH de la disolución se obtiene el pH de la misma:

$$\text{pOH} = -\log [OH^-] = -\log 1,9 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 1,9 = 3 - 0,28 = 2,72.$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,72 = 11,28.$$

El grado de ionización, expresado en tanto por ciento, se obtiene multiplicando por 100 el cociente entre la concentración en el equilibrio del NH_3 y la inicial, es decir, $\alpha = \frac{0,198}{0,2} \cdot 100 = 99 \%$.

Resultado: a) $[NH_4^+] = [OH^-] = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; b) $\text{pH} = 11,28$; $\alpha = 99 \%$.