

OPCIÓN A

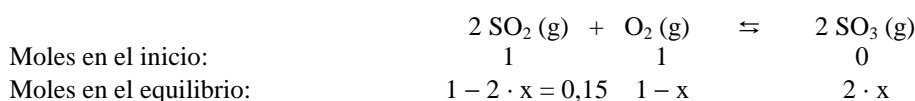
PROBLEMA 1.- En un matraz de 5 litros se introducen 1 mol de SO₂ y 1 mol de O₂ y se calientan hasta 1000°C estableciéndose el siguiente equilibrio: $2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3 (\text{g})$. Si una vez alcanzado el equilibrio en el recipiente se tiene 0,15 moles de SO₂, calcula:

- a) La presión parcial de cada uno de los componentes en el equilibrio y la presión total.
- b) Los valores de K_c y K_p.

DATO: R = 0,082 atm · L · K⁻¹ · mol⁻¹.

Solución:

a) La estequiometría de la ecuación química indica que dos moles de SO₂ reaccionan con 1 mol de O₂ para producir dos moles de SO₃, por lo que llamando x a los moles de O₂ que reaccionan, de SO₂ reaccionarán 2 · x moles y se formarán 2 · x moles de SO₃. Luego, si una vez alcanzado el equilibrio existen 0,15 moles de SO₂, como se ha introducido 1 mol y han reaccionado 2 · x moles, los moles iniciales y en el equilibrio de las distintas especies son:



Como en el equilibrio $1 - 2 \cdot x = 0,15 \Rightarrow x = \frac{1 - 0,15}{2} = 0,425$ moles, siendo la mezcla de gases en el equilibrio: SO₂ = 0,15 moles; O₂ = 1 - 0,425 = 0,575 moles; SO₃ = 2 · 0,425 = 0,85 moles.

Despejando la presión en la ecuación de estado de los gases ideales para cada uno de los gases en el equilibrio, sustituyendo valores y operando, se obtienen el valor de la presión de cada gas:

$$P (\text{SO}_2) = \frac{0,15 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1273 \text{ K}}{5 \text{ L}} = 3,13 \text{ atm};$$

$$P (\text{O}_2) = \frac{0,575 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1273 \text{ K}}{5 \text{ L}} = 12,0 \text{ atm};$$

$$P (\text{SO}_3) = \frac{0,85 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1273 \text{ K}}{5 \text{ L}} = 17,75 \text{ atm}.$$

Procediendo como antes para la totalidad de los moles gaseosos en el equilibrio, se obtiene la presión total: $P_t = \frac{1,575 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1273 \text{ K}}{5 \text{ L}} = 32,88 \text{ atm}.$

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

$$[\text{SO}_2] = \frac{0,15 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,03 \text{ M}; \quad [\text{O}_2] = \frac{0,575 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,115 \text{ M}; \quad [\text{SO}_3] = \frac{0,85 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,17 \text{ M}.$$

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

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{0,17^2}{0,03^2 \cdot 0,115} = 279,23; \text{ y de la relación } K_p = K_c \cdot (\text{R} \cdot \text{T})^{\Delta n}, \text{ siendo } \Delta n = 2 - 3 = -1,$$

resulta para K_p: $K_p = \frac{279,23 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1273 \text{ K}} = 2,67.$

Resultado: a) P (SO₂) = 3,13 atm; P (O₂) = 12 atm; P (SO₃) = 17,75 atm; P_t = 32,88 atm; b) K_c = 279,23; K_p = 2,67.

PROBLEMA 2.- Para defenderse, las hormigas son capaces de proyectar ácido fórmico (ácido metanoico) a más de 30 cm. En un matraz aforado de 100 mL se introducen 0,046 g de ácido metanoico y se añade agua destilada hasta completar dicho volumen. Sabiendo que el pH de la disolución obtenida es 2,92, calcula:

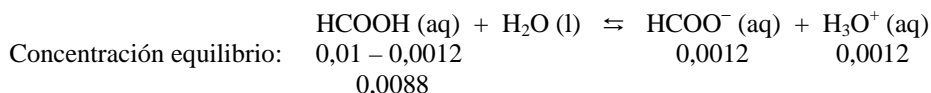
- a) El grado de disociación (α) del ácido metanoico.
- b) El valor de su constante de acidez (K_a).

DATOS: A_r(C) = 12 u; A_r(H) = 1 u; A_r(O) = 16 u..

Solución:

$$\text{a) La concentración de la disolución inicial del ácido es: } M = \frac{0,046 \text{ g}}{0,1 \text{ L}} = 0,01 \text{ M.}$$

Al ser el pH de la disolución 2,92, ello indica que la concentración de iones oxonios, H_3O^+ , es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,92} = 10^{0,08} \cdot 10^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Luego, la concentración en el equilibrio de las especies que lo forman son:



El grado de disociación, en tanto por ciento, se obtiene multiplicando por 100 el cociente entre la concentración del ácido ionizado y la inicial, es decir, $\alpha = \frac{0,0012}{0,01} \cdot 100 = 12,0 \%$.

b) Llevando la concentración de cada especie en el equilibrio a la constante ácida, se obtiene su valor al operar: $K_a = \frac{0,0012^2}{0,0088} = 1,64 \cdot 10^{-4}$.

Resultado: a) $\alpha = 12,0 \%$; b) $K_a = 1,64 \cdot 10^{-4}$.

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



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

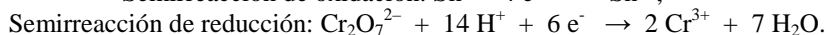
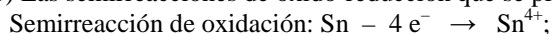
b) Ajusta la reacción iónica por el método ion-electrón.

c) Ajusta la reacción global.

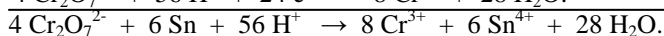
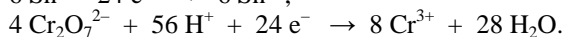
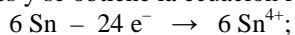
Solución:

a) Especie oxidante es la que oxida a otra especie reduciéndose ella, mientras que especie reductora es la que reduce a otra oxidándose ella. En la reacción propuesta, la especie oxidante es el dicromato de potasio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, reduciéndose el cromo +7, Cr^{7+} a cromo +3, Cr^{3+} , mientras que la especie reductora es el estaño metal, Sn, que se oxida a catión Sn^{4+} .

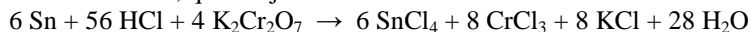
b) Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:



Multiplicando la primera semirreacción por 6, la segunda por 4 y sumándolas, se eliminan los electrones y se obtiene la ecuación iónica ajustada:



c) Llevando los coeficientes anteriores a la ecuación molecular y ajustando por tanteo las especies no consideradas, queda ajustada la ecuación:



OPCIÓN B

PROBLEMA 1.-El ácido salicílico (ácido 2-hidroxibenzoico, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{-COOH}$) es una sustancia que se usa habitualmente para el tratamiento de verrugas cutáneas. Se disuelve una tableta que contiene 0,50 g de dicho ácido en agua hasta un volumen de 200 mL. Calcula:

a) El pH del ácido salicílico.

b) El grado de disociación (α) del ácido salicílico.

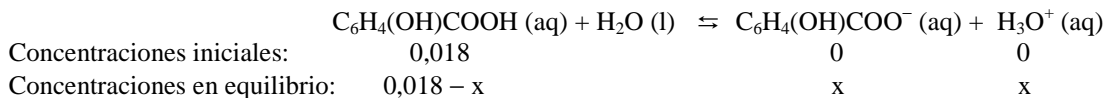
c) La concentración de ácido salicílico que queda sin disociar presente en el equilibrio.

DATOS: $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $K_a = 1,10 \cdot 10^{-3}$.

Solución:

a) La concentración inicial de la disolución del ácido es: $M = \frac{0,5 \text{ g}}{0,2 \text{ L}} = \frac{142 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,2 \text{ L}} = 0,018 \text{ M}$.

Siendo "x" la concentración de ácido que se ioniza, la concentración de las distintas especies al inicio y en el equilibrio son:



Sustituyendo estas concentraciones en la constante de acidez del ácido:

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}]} \Rightarrow 1,1 \cdot 10^{-3} = \frac{x^2}{0,018 - x} \Rightarrow x^2 + 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot x - 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot 0,018 = 0,$$

Resuelta la ecuación de segundo grado sale para x el valor: $x = 0,00393 = 3,93 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, siendo el pH de la disolución: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 3,93 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 3,93 = 3 - 0,594 = 2,41$.

b) El grado de disociación, en tanto por ciento, se obtiene multiplicando por 100 el cociente entre la concentración del ácido disociado y la inicial, es decir, $\alpha = \frac{0,00393}{0,018} \cdot 100 = 21,83 \%$.

c) La concentración de ácido salicílico sin disociar es: $0,018 \text{ M} - 0,00393 \text{ M} = 0,014 \text{ M}$.

Resultado: a) pH = 2,41; b) α = 21,83 %; c) $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}] = 0,014 \text{ M}$.

PROBLEMA 2.- Una disolución saturada de dicloruro de plomo, PbCl_2 contiene, a 25 °C, una concentración de Pb^{2+} de $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

a) Calcula la concentración de Cl^- de esta disolución.

b) Calcula constante del producto de solubilidad a dicha temperatura.

c) Razona el aumento o la disminución de la solubilidad del dicloruro de plomo con la adición de una sal muy soluble como el cloruro de sodio.

Solución:

a) El equilibrio de ionización del dicloruro de plomo es: $\text{PbCl}_2 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{Cl}^- (\text{aq})$, y si la concentración de los iones plomo en el equilibrio es $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, la de iones cloruro es $2 \cdot [\text{Pb}^{2+}]$, es decir, $[\text{Cl}^-] = 2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ M} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

b) El producto de solubilidad del compuesto poco soluble es:
 $K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = 1,6 \cdot 10^{-2} \cdot (3,2 \cdot 10^{-2})^2 = 1,64 \cdot 10^{-5}$.

c) Al incrementarse la concentración de iones cloruro con la adición de NaCl, debido al efecto del ion común, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, disminuyendo la solubilidad del PbCl_2 .

Resultado: a) $[\text{Cl}^-] = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; b) $K_{ps} = 1,64 \cdot 10^{-5}$; c) Baja la solubilidad.

PROBLEMA 3.- a) El zinc metálico reacciona con los iones hidrógeno oxidándose a Zn^{2+} . ¿Qué volumen de hidrógeno (dihidrógeno) medido a 700 mm Hg y 77°C, se desprenderá si se disuelven completamente 0,5 moles de zinc?

b) Si se realiza la electrolisis de una disolución de Zn^{2+} aplicando una corriente continua de 1,50 amperios durante 2 horas y se depositan 3,66 g de metal, calcula la masa atómica del zinc.

DATOS: $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; $1 \text{ atm} = 760 \text{ mm de Hg}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

a) La reacción iónica que se produce es: $\text{Zn} (\text{s}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + \text{H}_2 (\text{g})$, en la que se aprecia que un mol de cinc produce un mol de hidrógeno, por lo que, los 0,5 moles de cinc que se emplea darán lugar a 0,5 moles de hidrógeno, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales después de despejar el volumen, sustituir las demás variables por sus valores y operar, se halla su valor:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,5 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 350 \text{ K}}{\frac{700}{760} \text{ atm}} = 15,58 \text{ L}.$$

b) A partir de la ecuación deducida de las leyes de Faraday, se obtiene la masa atómica del Zn:
La semirreacción de reducción es: Cátodo: $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}$,

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \Rightarrow M = \frac{m \cdot z \cdot F}{I \cdot t} = \frac{3,66 \text{ g} \cdot 2 \cdot 96500 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}}{1,5 \text{ A} \cdot 7.200 \text{ s}} = 65,41 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Resultado: a) V = 15,58 L; b) 65,41 g · mol⁻¹.