

1,2-dibromopropano; 1,1-dibromopropano; 2,2-dibromopropano; 1,3-dibromopropano.

3A.- En un recipiente de 400 mL se introducen 0,20 moles de SbCl_5 , se calienta hasta $182\text{ }^\circ\text{C}$, alcanzándose el siguiente equilibrio: $\text{SbCl}_5(\text{g}) \leftrightarrow \text{SbCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Si en esas condiciones su constante de presiones $K_p = 9,32 \cdot 10^{-2}$:

- Calcula la constante de concentraciones K_c .
- Calcula la concentración molar de las especies presentes en el equilibrio.
- Calcula la presión total de la mezcla gaseosa en el equilibrio.

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

Solución:

a) De la relación entre las constantes de equilibrio K_p y K_c se determina el valor de la que se desconoce: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, siendo Δn la diferencia entre los moles gaseosos de los productos y reactivos, en este caso $\Delta n = 2 - 1 = 1$. Despejando K_c , de la expresión anterior, sustituyendo valores y

operando se tiene: $K_c = \frac{9,32 \cdot 10^{-2}}{0,082 \cdot 455} = 2,5 \cdot 10^{-3}$.

b) La concentración de la especie que se introduce en el reactor es:

$[\text{SbCl}_5] = \frac{0,2\text{ moles}}{0,4\text{ L}} = 0,5\text{ M}$. Siendo x la concentración del reactivo que se descompone, la concentración

al inicio y en el equilibrio de las distintas especies es:

	$\text{SbCl}_5(\text{g})$	\leftrightarrow	$\text{SbCl}_3(\text{g})$	$+$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Concentración al inicio:	0,5		0		0
Concentración en el equilibrio:	$0,5 - x$		x		x

Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio, despreciando x frente a $0,5$ en el denominador por ser mucho menor y operando, se tiene:

$K_c = \frac{x^2}{(0,5-x)} \rightarrow 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 = x^2$, de donde, $x = \sqrt{2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5} = 0,035\text{ M}$. Luego, la

concentración de las distintas especies en el equilibrio es: $[\text{SbCl}_5] = 0,5 - 0,035 = 0,465\text{ M}$; $[\text{SbCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,035\text{ M}$.

c) Los moles de cada especie en el equilibrio son:

$n(\text{SbCl}_5) = M \cdot V = 0,465\text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,4\text{ L} = 0,186\text{ moles}$;

$n(\text{SbCl}_3) = n(\text{Cl}_2) = M' \cdot V' = 0,035\text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,4\text{ L} = 0,014\text{ moles}$.

Los moles totales en el equilibrio son $0,186 + 2 \cdot 0,014 = 0,214$ moles, y despejando la presión de la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo valores y operando se tiene el valor de la

presión en el equilibrio: $P_t = \frac{n_t \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,214 \cdot 0,082 \cdot 455}{0,4} = 19,96\text{ atm}$.

Resultado: a) $K_c = 2,5 \cdot 10^{-3}$; b) $[\text{SbCl}_5] = 0,465\text{ M}$; $[\text{SbCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,035\text{ M}$; c) $P_t = 19,96\text{ atm}$.

3B.- Sabiendo que la constante del producto de solubilidad del hidróxido de magnesio [dihidróxido de magnesio] es $5,61 \cdot 10^{-12}$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$:

- Calcula su solubilidad molar.
- Calcula la concentración molar de iones OH^- en esta disolución saturada.
- Razona el aumento o disminución de la solubilidad de dicho compuesto, cuando se le añade una cierta cantidad de una sal muy soluble como el fluoruro de magnesio [difluoruro de magnesio].

Solución:

a) El equilibrio de ionización de la base es: $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$.

De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la base en disolución es S moles $\cdot \text{L}^{-1}$, la solubilidad de los iones Mg^{2+} es S , y la de los iones OH^- es $2 \cdot S$.

Del producto de solubilidad: $K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3$, y sustituyendo las variables conocidas por sus valores, despejando S y operando se tiene:

$5,61 \cdot 10^{-12} = 4 \cdot S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{5,61 \cdot 10^{-12}}{4}} = \sqrt[3]{1,4 \cdot 10^{-12}} = 1,12 \cdot 10^{-4}\text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$.

b) La concentración molar de iones OH^- se obtienen a partir de sus solubilidades:
 $[\text{OH}^-] = 2 \cdot S = 2 \cdot 1,12 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 2,24 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

c) La sal soluble en agua MgF_2 se encuentra totalmente disociada, incrementando la concentración de iones Mg^{2+} , por lo que, se incrementa la reacción de los iones para obtener el reactivo $\text{Mg}(\text{OH})_2$, lo que provoca la disminución de la solubilidad del hidróxido.

Resultado: a) $S = 1,12 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$; b) $[\text{OH}^-] = 2,24 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; c) **Disminuye.**

4A.- Calcula el pH de las siguientes disoluciones:

a) La preparada al disolver 8,0 gramos de hidróxido de sodio en agua, hasta alcanzar 2,5 litros de disolución.

b) La que se obtiene al mezclar 150 mL de una disolución de hidróxido de sodio 0,1 M con 100 mL de ácido clorhídrico 0,05 M. Indica la correspondiente reacción de neutralización.

Datos: $A_r(\text{Na}) = 23 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$.

Solución:

a) Los moles de hidróxido empleados son: $n(\text{NaOH}) = \frac{8 \text{ g}}{40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,2 \text{ moles}$, que al

encontrarse disueltos en 2,5 L de disolución, proporciona a esta la concentración $\frac{0,2 \text{ moles}}{2,5 \text{ L}} = 0,08 \text{ M}$, que

es la concentración de iones hidróxidos en la disolución, que por tratarse de una base muy fuerte, se encuentra totalmente ionizada, siendo la concentración de los iones hidróxidos, OH^- , el mismo que el de la disolución de la base, por lo que el pOH de la misma es: $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,08 = 1,1$, y el pH = $14 - \text{pOH} = 14 - 1,1 = 12,9$.

b) Los moles de ácido y base que se emplean en la reacción son:

$n(\text{NaOH}) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,150 \text{ L} = 0,015 \text{ moles}$;

$n(\text{HCl}) = m' \cdot V' = 0,05 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,100 \text{ L} = 0,005 \text{ moles}$.

La reacción que tiene lugar entre la base y el ácido es una neutralización cuya ecuación es: $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, en la que se observa que un mol de base reacciona con un mol de ácido, por lo que al ser la base la especie que se encuentra en exceso, los moles de esta que no reaccionan y permanecen en disolución son: $n(\text{NaOH}) = 0,015 - 0,005 = 0,01 \text{ moles}$, que al encontrarse disueltos y completamente ionizada en el volumen de 250 mL, proporciona a la disolución la concentración $[\text{NaOH}]$

$= [\text{OH}^-] = \frac{0,01 \text{ moles}}{0,25 \text{ L}} = 0,04 \text{ M}$, siendo el pH de la misma: $\text{pH} = 14 - (-\log [\text{OH}^-]) = 14 - (-\log 0,04) =$

$14 - 1,4 = 12,6$

Resultado: a) $\text{pH} = 12,9$; b) $\text{pH} = 12,6$.

4B.- Se dispone de una disolución acuosa de ácido acético (ácido etanoico) cuyo pH = 3,0. Calcula:

a) La concentración molar del ácido acético de esa disolución.

b) El grado de disociación (α).

c) Calcula la masa en gramos de cloruro de hidrógeno necesaria para preparar 800 mL de una disolución de ese mismo pH.

Datos: $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$.

Solución:

a) La ecuación de ionización del ácido es: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, siendo la concentración de iones H_3O^+ en el equilibrio: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} \text{ M}$.

Si la concentración inicial del ácido acético es C_0 , la concentración de cada especie al inicio y en el equilibrio es:

	$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
Concentración inicial:	C_0 0 0
Concentración en equilibrio:	$C_0 - 10^{-3}$ 10^{-3} 10^{-3}

Llevando estas concentraciones a la constante ácida de la disolución de acético, K_a , y operando, se obtiene el valor de C_0 .

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} = \frac{(10^{-3})^2}{(C_0 - 10^{-3})} \rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(10^{-3})^2}{(C_0 - 10^{-3})} \rightarrow$$

$$\rightarrow C_0 = \frac{10^{-6} + 1,8 \cdot 10^{-8}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,057.$$

b) La concentración de los iones es el producto de la concentración inicial del ácido, C_0 , por el grado de ionización α , es decir, $[H_3O^+] = C_0 \cdot \alpha$, y despejando α , sustituyendo valores y operando se obtiene su valor, que multiplicado por 100 se expresa en tanto por ciento.

$$C_0 \cdot \alpha = 10^{-3} \rightarrow \alpha = \frac{0,001}{0,057} \cdot 100 = 1,75 \%$$

Resultado: a) $[CH_3COOH] = 0,057 \text{ M}$; b) $\alpha = 1,75 \%$.

5A.- En una cuba electrolítica tiene lugar la electrólisis del cloruro de zinc (dicloruro de zinc) fundido haciendo pasar una corriente de 3 A durante cierto tiempo hasta que se depositan 24,5 g de zinc metálico.

a) Indica las reacciones que ocurren en los electrodos y señala cuál es el cátodo y el ánodo, así como el signo de cada electrodo.

b) Calcula el tiempo necesario para realizar el proceso.

c) Calcula el número de moles y el volumen del gas cloro [dicloro] desprendido, medido a 1 atm. y 27 °C.

Datos: $1 \text{ F} = 96.485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $A_r(\text{Zn}) = 65,4 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$.

Solución:

a) En el cátodo, con signo positivo, se produce la reducción del catión Zn^{2+} según la ecuación $Zn^{2+} + 2 e^- \rightarrow Zn$, y en el ánodo, con signo negativo, se produce la oxidación del anión cloruro según la reacción: $2 Cl^- - 2 e^- \rightarrow Cl_2$.

b) A partir de las leyes de Faraday, se obtiene el tiempo necesario para depositar la masa de Zn indicada: $t = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot I} = \frac{24,5 \text{ g} \cdot 2 \cdot 96.485 \text{ A} \cdot \text{s}}{65,4 \text{ g} \cdot 3 \text{ A}} = 24.096,7 \text{ s} = 6,7 \text{ h}$.

c) La masa de cloro desprendida en el ánodo es:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 3 \text{ A} \cdot 24.096,7 \text{ s}}{2 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 17,73 \text{ g}, \text{ a la que corresponden los moles:}$$

$$\frac{17,73 \text{ g}}{71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,25 \text{ moles}, \text{ que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales, despejado}$$

el volumen, sustituyendo las demás variables por sus valores y operando, se obtiene el volumen de gas desprendido:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,25 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 6,15 \text{ L}.$$

Resultado: b) $t = 6,7 \text{ horas}$; c) Moles $Cl_2 = 0,5$; $V(Cl_2) = 6,15 \text{ L}$.

5B.- Se construye una pila con una varilla de hierro sumergida en una disolución 1M de Fe^{2+} y, una varilla de cromo en una disolución 1M de Cr^{3+} .

a) Escribe la reacción que tiene lugar en cada electrodo y señala cuál es el cátodo y el ánodo, así como el signo de cada electrodo.

b) Da la reacción global ajustada de la pila.

c) Escribe la notación de la pila formada.

d) Calcula el potencial o fuerza electromotriz (f.e.m.) de la pila

Datos: $E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0,45 \text{ V}$; $E^\circ(Cr^{3+}/Cr) = -0,74 \text{ V}$.

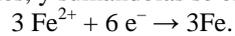
Solución:

a) El cátodo (+) lo constituye el electrodo con potencial estándar de reducción menos negativo o más positivo, y en él se produce la reducción, mientras que el ánodo (-) lo constituye el electrodo con potencial estándar de reducción menos positivo o más negativo, y en él se produce la oxidación. La semirreacción que se produce en cada uno de ellos es:

Cátodo (+): semirreacción de reducción: $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Fe}$.

Ánodo (-): semirreacción de oxidación: $\text{Cr} - 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+}$.

b) Multiplicando por 2 la semirreacción de oxidación y por 3 la de reducción, se igualan los electrones, y sumándolas se eliminan y queda la reacción iónica ajustada:



c) La notación de la pila es: $-\text{Cr} (\text{s}) \mid \text{Cr}^{3+} (\text{aq}) 1 \text{ M} \parallel \text{Fe}^{2+} (\text{aq}) 1\text{M} \mid \text{Fe} (\text{s}) +$

d) El potencial o fuerza electromotriz de la pila es:

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{(\text{cátodo})} - E^\circ_{(\text{ánodo})} = -0,45 \text{ V} - (-0,74 \text{ V}) = 0,29 \text{ V}.$$

Resultado: d) $E^\circ_{\text{pila}} = 0,29 \text{ V}$.