

## OPCIÓN A

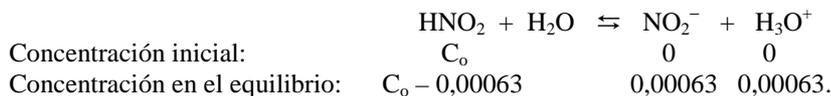
**CUESTIÓN 3.-** Calcula la masa de  $\text{HNO}_2$  para preparar 500 mL de una disolución de pH 3,2, sabiendo que su constante de acidez es  $7,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Solución:

a) La concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{NO}_2^-$  en el equilibrio de disociación son iguales y de valor:

$$[\text{NO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,2} = 10^{0,8} \cdot 10^{-4} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

Llamando  $C_o$  a la concentración inicial de la disolución del ácido se tiene:



Llevando estos valores a la constante de acidez y operando, se obtiene el valor de  $C_o$ :

$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]} \Rightarrow 7,1 \cdot 10^{-4} = \frac{0,00063^2}{C_o - 0,00063} \Rightarrow C_o = \frac{0,00063^2 + 7,1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,00063}{7,1 \cdot 10^{-4}} = 0,0012 \text{ M, a la}$$

que corresponden los moles:  $n(\text{HNO}_2) = M \cdot V = 0,0012 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,5 \text{ L} = 0,0006 \text{ moles}$ , cuyos

gramos son:  $0,0006 \text{ moles} \cdot \frac{47 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,028 \text{ g.}$

**Resultado: 0,028 g.**

**PROBLEMA 1.-** Dada la siguiente reacción:



a) Ajustala por el método del ión electrón.

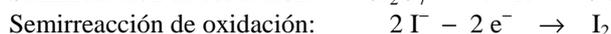
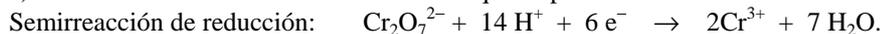
b) Si se quiere construir una pila con esta reacción, indica la semirreacción que tendría lugar en cada electrodo y calcula el potencial normal de dicha pila.

c) Calcula la variación de energía libre de la reacción global de la pila a 25 °C y 1 atm de presión.

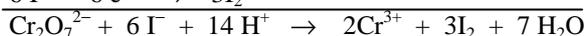
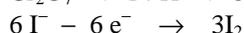
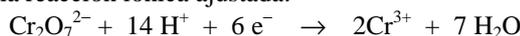
**DATOS:**  $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$ .

Solución:

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



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



Llevando los coeficientes de la reacción iónica a la molecular, teniendo presente que los 14  $\text{H}^+$  se reparten 6 para 6 HI y 8 para 4  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se tiene la reacción ajustada:



b) En el ánodo se produce la oxidación del yoduro:  $2 \text{ I}^- - 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{I}_2$

En el cátodo se produce la reducción del dicromato:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{ H}^+ + 6 \text{ e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7 \text{ H}_2\text{O}$ .

El potencial normal de la pila es:  $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 1,33 \text{ V} - 0,54 \text{ V} = 0,79 \text{ V}$ .

c) La variación de energía libre se obtiene de la expresión:  $\Delta G = -n \cdot F \cdot E^\circ$ , y sustituyendo las variables por sus valores y operando, sale el valor:  $\Delta G = -6 \text{ moles} \cdot 96.550 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,79 \text{ V} = 457.410 \text{ J} = 457,41 \text{ kJ}$ .

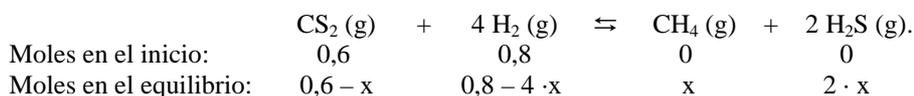
**Resultado: b)  $E^\circ_{\text{pila}} = 0,79 \text{ V}$ ; c) 457,41 kJ.**

**PROBLEMA 2.-** En un reactor de 2,5 L de volumen se introducen 0,6 moles de  $\text{CS}_2$  y 0,8 moles de  $\text{H}_2$ , estableciéndose el equilibrio:  $\text{CS}_2(\text{g}) + 4 \text{ H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{S}(\text{g})$ . Sabiendo que la concentración de  $\text{CH}_4$  en el equilibrio a 300 °C es  $0,045 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$ , calcula:

- a)  $K_c$  y  $K_p$  a 300 °C para dicho equilibrio.  
 b) El grado de disociación del  $CS_2$ .  
 c) Indica como afectaría al equilibrio un aumento de presión en el reactor.  
**DATOS:**  $A_r(N) = 14 \text{ u}$ ;  $A_r(H) = 1 \text{ u}$ ;  $A_r(O) = 16 \text{ u}$ ;  $F = 96.500 \text{ C}$ ;  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Solución:

b) Llamando  $x$  a los moles de reactivos que reaccionan, los moles de cada una de las especies al inicio y en el equilibrio son:



La concentración de las distintas especies en el equilibrio es:  $[CS_2] = \frac{0,6 - x}{2,5} M$ ;

$$[H_2] = \frac{0,8 - 4 \cdot x}{2,5} M; \quad [CH_4] = \frac{x}{2,5} M; \quad [H_2S] = \frac{2 \cdot x}{2,5} M.$$

Y al ser la concentración de  $CH_4$  en el equilibrio  $0,025 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$ , el valor de  $x$  es:

$$0,025 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{x}{2,5 L} \Rightarrow x = 0,025 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 2,5 L = 0,0625 \text{ moles. Luego, la concentración de}$$

cada especie en el equilibrio es:  $[CS_2] = \frac{0,6 - 0,0625}{2,5} = 0,215 M$ ;  $[H_2] = \frac{0,8 - 4 \cdot 0,0625}{2,5} = 0,22 M$ ;

$$[CH_4] = 0,045 M; \quad [H_2S] = \frac{2 \cdot 0,0625}{2,5} = 0,05 M, \text{ y llevando estos valores a la constante de equilibrio}$$

$K_c$  y operando se tiene el valor:

$$K_c = \frac{[CH_4] \cdot [H_2S]^2}{[CS_2] \cdot [H_2]^4} = \frac{0,045 M \cdot 0,05^2 M^2}{0,215 M \cdot 0,22^4 M^4} = 0,22 M^{-2}.$$

De la relación entre las constantes de equilibrio  $K_c$  y  $K_p$  se obtiene el valor de la que se pide:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}, \text{ donde } \Delta n \text{ es la diferencia de moles entre productos de reacción y reactivos, es decir, } \Delta n = 3 - 5 = -2, \text{ luego, } K_p = \frac{K_c}{(R \cdot T)^2} = \frac{0,22 M^{-2}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 573 K)^2} = 9,97 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-2}.$$

b) El grado de disociación del  $CS_2$  se obtiene dividiendo los moles reaccionados entre los iniciales y multiplicando el resultado por 100 para expresarlo en tanto por ciento.

$$\alpha = \frac{0,0625}{0,6} \cdot 100 = 10,42 \%$$

c) Al aumentar la presión del reactor disminuye el volumen del mismo y se incrementa el número de moléculas por unidad de volumen, por lo que el sistema evoluciona desplazándose en el sentido en el que aparece un menor número de moles de gas, hacia la derecha, hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio.

**Resultado:** a)  $K_c = 0,22$ ;  $K_p = 9,97 \cdot 10^{-5}$ ; b)  $\alpha = 10,42 \%$ ; c) Derecha.

### OPCIÓN B

**CUESTIÓN 2.- Justifica si se producirá precipitado al mezclar 160 mL de una disolución 0,01 M de  $Na_2SO_4$  con 240 mL de otra disolución d  $Ba(NO_3)_2$  0,015 M.**

**DATOS:**  $K_{ps}(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ .

Solución:

Las sales que se mezclan se encuentran en disolución totalmente ionizadas, y para conocer las concentraciones de los distintos iones en la disolución que se forma al mezclar ambas disoluciones, se determinan sus moles, se dividen por el volumen total de la nueva disolución y se halla el producto

iónico, Q, que se compara con el producto de solubilidad dado; si Q es menor o igual que K<sub>ps</sub> no se producirá precipitación y si es mayor sí.

$$\text{Moles de Ba(NO}_3)_2: n = M \cdot V = 0,015 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,240 \text{ L} = 0,0036 \text{ moles de Ba}^{2+}.$$

$$\text{Moles de Na}_2\text{SO}_4: n' = M' \cdot V' = 0,01 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,160 \text{ L} = 0,0016 \text{ moles de SO}_4^{2-}.$$

El equilibrio de ionización del BaSO<sub>4</sub> es:  $\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ .

Las concentraciones de los iones Ba<sup>2+</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en la nueva disolución son:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{0,0036 \text{ moles}}{0,400 \text{ L}} = 0,009 \text{ M}; \quad [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{0,0016 \text{ moles}}{0,400 \text{ L}} = 0,004 \text{ M}.$$

Sustituyendo las concentraciones en la expresión del producto iónico del BaSO<sub>4</sub> y operando:

$Q = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 0,009 \text{ M} \cdot 0,004 \text{ M} = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}^2$  que es mucho mayor que K<sub>ps</sub>, lo que pone de manifiesto que se produce precipitado de BaSO<sub>4</sub>.

**PROBLEMA 1.- Se ponen en contacto 5 g de cinc metálico con 250 mL de ácido sulfúrico 1,8 M, teniendo lugar la siguiente reacción:  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$ . Suponiendo que el rendimiento de la reacción es del 85 %, calcula:**

a) La masa de ZnSO<sub>4</sub> formada.

b) El volumen de hidrógeno que se obtiene, si se mide a 25 °C y 745 mm de Hg de presión.

**DATOS:** A<sub>r</sub> (S) = 32 u; A<sub>r</sub> (Zn) = 65,4 u; A<sub>r</sub> (O) = 16 u; R = 0,082 atm · L · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>.

Solución:

a) La estequiometría de la reacción indica que un mol de cinc reacciona con un mol de ácido para producir un mol de sal y un mol de hidrógeno.

Los moles de ácido y cinc que reaccionan son:  $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = M \cdot V = 1,8 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,25 \text{ L} = 0,45 \text{ moles}$ ;  
 $n(\text{Zn}) = \text{gramos} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{gramos}} = 5 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{65,4 \text{ g}} = 0,076 \text{ moles}$ .

De los moles de cada reactivo se deduce que el cinc es el reactivo limitante y, por tanto, reacciona totalmente con un rendimiento del 85 %. Luego, de sal se obtendrán  $0,076 \text{ moles} \cdot \frac{85}{100} = 0,0646$

moles, a los que corresponden la masa:  $0,0646 \text{ moles} \cdot \frac{161,4 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 10,43 \text{ g de ZnSO}_4$ .

b) Al ser el número de moles que se obtiene de hidrógeno el mismo que de sal, llevando estos a la ecuación de estado de los gases ideales, previo despeje del volumen, sustituyendo las demás variables por sus valores y operando, se obtiene el valor:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,0646 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{745 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} = 1,57 \text{ L de H}_2.$$

**Resultado: a) 10,43 g; b) V = 1,57 L.**

**PROBLEMA 2.- Una cuba electrolítica contiene 750 mL de una disolución de CuSO<sub>4</sub>. El paso de una corriente de 1,5 A durante 10 horas consigue depositar todo el cobre de la disolución. Calcula:**

a) La cantidad de cobre depositado, expresada en gramos así como en número de átomos.

b) La molaridad de la disolución inicial de CuSO<sub>4</sub>.

c) La concentración molar de Cu<sup>2+</sup> que queda en disolución si la corriente de 1,5 A se hubiese aplicado solamente durante 1 hora.

**DATOS:** A<sub>r</sub> (Cu) = 63,5 u; f = 96.500 C; N<sub>Avogadro</sub> = 6,023 · 10<sup>23</sup>.

Solución:

a) La masa de cobre que se deposita se obtiene de la ecuación deducida de las leyes de Faraday:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{63,5 \text{ g} \cdot 1,5 \text{ A} \cdot 36.000 \text{ s}}{2 \cdot 96.500 \text{ C}} = 17,77 \text{ g}.$$

Pasando los gramos de Cu a moles y multiplicándolos por la relación N<sub>A</sub>-mol:

$$17,77 \text{ g Cu} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} \cdot \frac{6,023 \cdot 10^{23} \text{ átomos Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 1,68 \cdot 10^{23} \text{ átomos Cu.}$$

b) Los moles de cobre depositados son los moles totales de sulfato, que al estar disueltos en los 750 mL de disolución, proporcionan la correspondiente concentración molar. Los moles de sal disueltos son:  $17,77 \text{ g Cu} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} = 0,28 \text{ moles Cu}$  o de  $\text{CuSO}_4$ , siendo la concentración de la disolución

$$\text{inicial: } [\text{CuSO}_4] = \frac{0,28 \text{ moles}}{0,75 \text{ L}} = 0,37 \text{ M.}$$

c) La masa de cobre que se deposita es:  $m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{63,5 \text{ g} \cdot 1,5 \text{ A} \cdot 3.600 \text{ s}}{2 \cdot 96.500 \text{ C}} = 1,777 \text{ g}$ , y la de cobre que queda en disolución es:  $17,77 \text{ g} - 1,777 \text{ g} = 15,99 \text{ g}$ , a los que corresponden los moles:

$$15,99 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{63,5 \text{ g}} = 0,25 \text{ moles de iones Cu}^{2+} \text{ que quedan en la disolución, siendo su concentración}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{0,25 \text{ moles}}{0,75 \text{ L}} = 0,34 \text{ M.}$$

**Resultado: a) 17,77 g; b) 0,37 M; c) 0,34 M.**