

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- A 400 K y en un recipiente de 1,5 L de capacidad, hay en equilibrio 9 g de O₂, 9 g de SO₂ y 42 g de SO₃.

a) Calcula la concentración de cada una de las especies en el equilibrio.

b) Calcula el valor de K_c para el equilibrio: 2 SO₂ (g) + O₂ (g) ⇌ 2 SO₃ (g) a 400 K.

c) Calcula el valor de K_p a esa temperatura.

d) Indica razonadamente en qué sentido se desplazará el equilibrio si se extrae la mitad del SO₃.

DATOS: A_r (O) = 16 u; A_r (S) = 32 u; R = 0,082 atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹.

Solución:

a) La concentración de cada especie en el equilibrio, conocidas sus masas, es:

$$[\text{SO}_2] = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{\text{masa}}{\text{masa molar}} = \frac{9 \text{ g}}{64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0937 \text{ M.}$$

$$[\text{O}_2] = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{\text{masa}}{\text{masa molar}} = \frac{9 \text{ g}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,187 \text{ M.}$$

$$[\text{SO}_3] = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{\text{masa}}{\text{masa molar}} = \frac{42 \text{ g}}{80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,35 \text{ M.}$$

b) Llevando las concentraciones anteriores a la constante de equilibrio K_c y operando se obtiene su valor: $K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{0,35^2}{0,0937^2 \cdot 0,187} = 74,61.$

c) De la relación entre las constantes de equilibrio se determina el valor de K_p.

K_p = K_c · (RT)^{Δn}, y siendo Δn = moles gaseosos de productos menos moles gaseosos de reactivos = 2 - 3 = - 1, se tiene el valor: $K_p = \frac{K_c}{R \cdot T} = \frac{74,61}{0,082 \cdot 400} = 2,27.$

También se puede resolver este apartado, determinando las presiones parciales de los gases en el equilibrio, sustituyéndolas en la expresión de K_p y operando.

d) Si se extrae SO₃ se disminuye su concentración, por lo que el sistema, para recuperar el equilibrio, hace reaccionar SO₂ con O₂ para producir más cantidad de SO₃, lo que pone de manifiesto que el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

Resultado: a) [SO₂] = 0,0937 M; [O₂] = 0,187 M; [SO₃] = 0,35 M; b) K_c = 74,61; c) K_p = 2,27.

PROBLEMA 2.- Se preparan 250 mL de una disolución disolviendo 1,5 g de ácido acético, CH₃COOH, en agua. Si esta disolución tiene un pH = 2,9:

a) Determina el valor de la constante de acidez K_a para el ácido acético.

b) Determina el grado de ionización del ácido acético en la anterior disolución.

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

Solución:

a) La concentración de la disolución que se forma es: $M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{1,5 \text{ g}}{60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,1 \text{ M.}$

La concentración de iones oxonios a partir del pH de la disolución en la que se encuentra es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,9} = 10^{0,1} \cdot 10^{-3} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$

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



b) Ordena razonadamente las siguientes sales en orden creciente del pH que tendrá una disolución de cada una de ellas en agua: cloruro de calcio, acetato de potasio y nitrato de amonio.

Solución:

a) $1) \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$. El catión amonio actúa como ácido y el agua como base. El amoniaco es la base conjugada del catión amonio y el catión oxonio es el ácido conjugado de la base agua.

2) $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Como en el caso anterior, el catión amonio actúa como ácido y el anión hidróxido como base. El amoniaco es la base conjugada del catión amonio y el agua es el ácido conjugado de la base anión hidróxido.

3) $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$. El agua es el ácido y el anión carbonato la base. El anión hidróxido es la base conjugada del agua y el anión bicarbonato el ácido conjugado del anión carbonato.

b) En las sales propuestas en disolución, solo los iones acetato y amonio son los que sufren hidrólisis, permaneciendo inalterados los demás iones, los cloruros, calcio, potasio y nitrato, pues son las especies conjugadas muy débiles que no sufren hidrólisis. El CH_3COO^- y el NH_4^+ se hidrolizan según los equilibrios:

$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$, incrementando la concentración de iones hidróxidos en la disolución, razón por la que dicha disolución posee un carácter básico.

$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$, aumenta la concentración de iones oxonios en la disolución, por lo que ésta adquiere un carácter ácido.

Luego, el orden creciente del pH de las disoluciones de las bases propuestas es:

$\text{pH}(\text{NO}_3\text{NH}_4) < \text{pH}(\text{CaCl}_2) < \text{pH}(\text{CH}_3\text{COOH})$.

PROBLEMA 1.- a) Determina el producto de solubilidad, K_{ps} , del yoduro de plomo (II) sabiendo que su solubilidad en un litro de agua es $1,2 \cdot 10^{-3}$ M.

b) Calcula la solubilidad del yoduro de plomo (II) expresada en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ y la concentración de iones yoduro en equilibrio.

c) Determina si precipitará o no yoduro de plomo (II) al mezclar 0,5 L de una disolución $1,5 \cdot 10^{-3}$ M en ión Pb^{2+} con 0,5 L de otra disolución $3,2 \cdot 10^{-4}$ M en ión I^- .

DATOS: $A_r(\text{I}) = 127$ u; $A_r(\text{Pb}) = 207$ u.

Solución:

a) La ionización del PbI_2 en disolución acuosa es: $\text{PbI}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{I}^-$,

La solubilidad del yoduro de plomo (II) es la solubilidad, S, de los iones Pb^{2+} y $2 \cdot S$ de los iones I^- . De la expresión del producto de solubilidad: $K_{ps} = [\text{I}^-]^2 \cdot [\text{Pb}^{2+}] = (2 \cdot S)^2 \cdot S = 4 \cdot S^3$, sustituyendo valores y operando se tiene: $K_{ps} = 4 \cdot (1,2 \cdot 10^{-3})^3 = 6,91 \cdot 10^{-9} \text{ moles}^2 \cdot \text{L}^{-2}$.

b) $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \frac{461 \text{ g}}{\text{mol}} = 0,55 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. La concentración de iones yoduro en el equilibrio es $2 \cdot 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$.

c) Los moles de catión y anión en sus respectivas disoluciones son:

$n(\text{Pb}^{2+}) = M \cdot V = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,5 \text{ L} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$;

$n(\text{I}^-) = M' \cdot V = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,5 \text{ L} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$.

La concentración de ambos iones después de mezclarlos es:

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{\text{moles}}{V} = \frac{7,5 \cdot 10^{-4}}{1} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}; \quad [\text{I}^-] = \frac{\text{moles}}{V} = \frac{1,6 \cdot 10^{-4}}{1} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

Sustituyendo estas concentraciones en la expresión del producto iónico del PbI_2 y operando:

$Q = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot (1,6 \cdot 10^{-4})^2 \text{ M}^2 = 1,92 \cdot 10^{-11} \text{ M}^3$ que es menor que K_{sp} , lo que pone de manifiesto que no se produce precipitación.

Resultado: a) $K_{ps} = 6,91 \cdot 10^{-9} \text{ moles}^2 \cdot \text{L}^{-2}$; b) $S = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$; c) Sin precipitación.

CUESTIÓN 3.- Se construye un pila con electrodos $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ y $\text{Sn}^{2+} | \text{Sn}$, unidos a través de un puente salino que contiene una disolución de cloruro de amonio.

a) Escribe las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos, así como la reacción global, y calcula el valor de la f.e.m. estándar de dicha pila.

b) Indica cuál será el ánodo y cuál será el cátodo, así como la polaridad de cada electrodo.

c) Haz una representación gráfica de dicha pila y representa la notación de la misma.

d) Indica en qué sentido se desplazarán los iones amonios y los iones cloruro.

DATOS $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$.

Solución:

a) Las semirreacciones de oxidación-reducción que tiene lugar en cada electrodo son:

Ánodo, oxidación: $\text{Sn} - 2 e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ $E^\circ = 0,14 \text{ V}$ (es oxidación y no reducción)

Cátodo, reducción: $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}$ $E^\circ = 0,34 \text{ V}$.

Se ha cambiado el signo del potencial estándar de reducción en la semirreacción anódica por ser una oxidación.

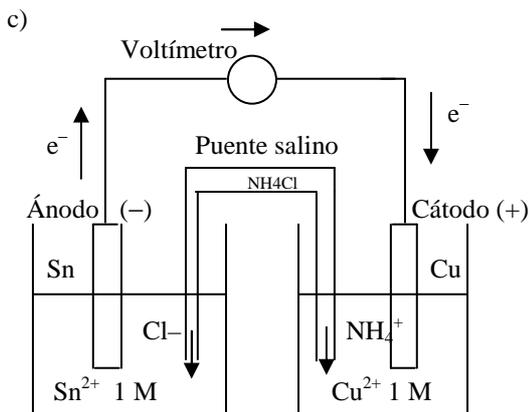
Sumando las semirreacciones, se tiene la reacción iónica ajustada y la fuerza electromotriz de la pila:

$\text{Sn} - 2 e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ $E^\circ = 0,14 \text{ V}$ (es oxidación y no reducción)

$\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}$ $E^\circ = 0,34 \text{ V}$.

$\text{Zn} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Ag}$ $E^\circ_{\text{pila}} = 0,48 \text{ V}$.

b) El ánodo de la pila es el electrodo de estaño, mientras que el cátodo lo constituye el electrodo de cobre.



La notación de la pila es: $\text{Sn} | \text{Sn}^{2+} 1 \text{ M} || 1 \text{ M Cu}^{2+} | \text{Cu}$.

d) Para mantener la neutralidad eléctrica de las disoluciones anódica y catódica, a la primera se desplazan los iones cloruros y a la segunda los iones amonio.