

BLOQUE A

PROBLEMA 1B.- En diversos países la fluoración del agua de consumo humano es utilizada para prevenir la caries.

- Si el producto de solubilidad, K_{ps} del CaF_2 es 10^{-10} , ¿cuál es la solubilidad de una disolución saturada de CaF_2 ?
- ¿Cuánto NaF hay que añadir a una disolución de agua que contiene 20 mg/L de Ca^{2+} para que empiece a precipitar CaF_2 ?

DATOS: $A_r(\text{F}) = 19 \text{ u}$; $A_r(\text{Na}) = 23 \text{ u}$; $A_r(\text{Ca}) = 40 \text{ u}$.

Solución:

a) El equilibrio de solubilidad de la sal poco soluble es: $\text{CaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{F}^{-}(\text{aq})$, siendo la solubilidad del ión F^{-} doble de la del ión Ca^{2+} , es decir, $[\text{Ca}^{2+}] = S$ y $[\text{F}^{-}] = 2 \cdot S$; y sustituyendo en la expresión del producto de solubilidad y despejando la solubilidad:

$$K_{ps} = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-10} \text{ mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}}{4}} = 2,92 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

b) La concentración molar de iones Ca^{2+} en la disolución es:

$$20 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{40 \text{ g}} = 0,0005 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$$

Llevando este valor al producto de solubilidad, despejando $[\text{F}^{-}]$ y operando, se obtiene el valor de la concentración de fluoruro que se necesita para empezar la precipitación:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^{-}]^2 \Rightarrow 10^{-10} = 5 \cdot 10^{-4} \cdot [\text{F}^{-}]^2 \Rightarrow [\text{F}^{-}] = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-10}}{5 \cdot 10^{-4}}} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Esta concentración indica los moles de NaF que han de añadirse a 1 L de disolución que contiene 20 mg de iones Ca^{2+} para que empiece la precipitación, siendo los gramos de NaF correspondiente a estos

$$\text{moles: } 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \frac{42 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,0189 \text{ g}$$

Resultado: a) $S = 2,92 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; b) $0,0189 \text{ g NaF}$.

BLOQUE A

PROBLEMA 3.- El agua oxigenada es una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno, H_2O_2 . Se dispone en el laboratorio de una disolución de H_2O_2 al 33 % en peso cuya densidad es 1,017 g/mL. Calcula:

- La molaridad de la disolución.
- Las fracciones molares de H_2O_2 y H_2O .
- El volumen de esta disolución que debe tomarse para preparar 100 mL de una disolución cuya concentración final sea 0,2 M.

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

Solución:

a) La molaridad de la disolución se obtiene de la expresión:

$$1,017 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{33 \text{ g H}_2\text{O}_2}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{34 \text{ g H}_2\text{O}_2} = 9,87 \text{ M}$$

b) En 1 L de disolución hay 9,87 moles de H_2O_2 , por lo que determinando los moles de agua en el litro de disolución, se calculan las fracciones molares de soluto y disolvente. Para ello, si la disolución es del 33 % en peso de H_2O_2 , también puede decirse que es del 67 % en peso de H_2O , siendo los moles de H_2O en el litro de disolución:

$$1,017 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{67 \text{ g H}_2\text{O}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} = 37,86 \text{ M, siendo } 37,86$$

los moles de agua.

También se puede realizar determinando la masa del litro de disolución, restarle los gramos de H₂O₂ y calculando los moles de agua:

$$\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} \Rightarrow \text{masa} = \text{densidad} \cdot \text{volumen} = 1,017 \text{ g mL}^{-1} \cdot 1000 \text{ mL} = 1.017 \text{ g.}$$

$$\text{La masa de H}_2\text{O}_2 \text{ es } 9,87 \text{ moles} \cdot \frac{34 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 335,58 \text{ g, y la de agua: } 1.017 \text{ g} - 335,58 \text{ g} = 681,42$$

g a los que corresponde el número de moles: $681,42 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} = 37,86 \text{ moles de H}_2\text{O}.$

$$\text{Las fracciones molares son: } \chi_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{\text{moles H}_2\text{O}_2}{\text{moles totales}} = \frac{9,87}{9,87 + 37,86} = 0,207;$$

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\text{moles H}_2\text{O}}{\text{moles totales}} = \frac{37,86}{9,87 + 37,86} = 0,793.$$

c) Los moles de H₂O₂ presentes en los 100 mL de disolución 0,2 M, son los que han de estar contenidos en el volumen de la disolución inicial que se tome. Los moles en los 100 mL de disolución son: $n(\text{H}_2\text{O}_2) = M \cdot V = 0,2 \text{ moles L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,02 \text{ moles, que son los que han de estar contenidos}$

en el volumen de disolución inicial: $M = \frac{\text{moles}}{V} \Rightarrow V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,02 \text{ moles}}{9,87 \text{ moles L}^{-1}} = 0,002 \text{ L} = 2 \text{ mL}.$

Resultado: a) [H₂O₂] = 9,87 M; b) $\chi(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,207$; $\chi(\text{H}_2\text{O}) = 0,793$; c) V (H₂O₂) = 2 mL.

BLOQUE B

CUESTIÓN 1B.- En la siguiente tabla se indican los signos de ΔH y de ΔS para cuatro procesos diferentes:

Proceso	(I)	(II)	(III)	(IV)
Signo ΔH	-	+	-	+
Signo ΔS	+	-	-	+

Razona, en cada caso, si el proceso será o no espontáneo.

Solución:

Un proceso es espontáneo cuando se cumple que $\Delta G < 0$, y como $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, cuando $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$.

Para el primer proceso en el que $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, éste siempre será espontáneo porque si se le resta cualquier cantidad a otra negativa, el resultado siempre es otra cantidad negativa. Ello es debido a que el producto $T \cdot \Delta S$ es negativo, y al restarlo a otra cantidad negativa, ΔH , el resultado es otra cantidad negativa, $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$, condición de espontaneidad.

Para el segundo proceso en el que $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$, el producto $T \cdot \Delta S$ es positivo por llevar el producto el signo menos delante y ser ΔS negativo, y al sumar a ΔH otra cantidad positiva la expresión $\Delta H - T \cdot \Delta S > 0$, por lo que todo proceso con estos valores de ΔH y ΔS nunca puede ser espontáneo.

Para el tercer proceso en el que $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, éste será espontáneo sólo para temperaturas bajas, pues en estas condiciones el valor absoluto de ΔH es superior al valor absoluto del producto $T \cdot \Delta S$, es decir, $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$, y se cumple que $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$.

Para el cuarto proceso en el que $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$, éste será espontáneo solamente para altas temperaturas, pues en estas condiciones el valor absoluto del producto $T \cdot \Delta S$ puede ser superior a ΔH , es decir, $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$, y se cumple que $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$ que es la condición de espontaneidad.

CUESTIÓN 4.- Las ecuaciones siguientes representan reacciones reversibles en las que se desea aumentar la concentración de la sustancia subrayada en el equilibrio.





¿Qué condiciones serán las adecuadas para cada una de ellas? Justifica la respuesta.

- Aumento de T y P.
- Disminuyendo T y aumentando P.
- Disminuyendo T y P.
- Aumentando T y disminuyendo P.

Solución:

a) Un aumento de la temperatura, suministro de calor, desplaza el equilibrio en el sentido en el que se absorbe el calor suministrado, en el sentido endotérmico, hacia la derecha; mientras que un aumento de la presión, disminución del volumen, lo desplaza en el sentido en el que aparece un menor número de moles, menor cantidad de materia. Estas condiciones son las adecuadas para aumentar la concentración de CH₃OH, no siendo las apropiadas para que se produzca un aumento de la concentración de las otras sustancias.

b) Si se disminuye la temperatura, se retira calor, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se desprende calor, sentido exotérmico; y un aumento de la presión, disminución del volumen del reactor, lo desplaza en el sentido en el que se produce una disminución en el número de moles, menor cantidad de materia. Estas son las condiciones adecuadas para aumentar la concentración de SO₃ y NH₃, no siendo las apropiadas para que se produzca un aumento de la concentración de CH₃OH.

c) Una disminución de la temperatura, retirada de calor, desplaza el equilibrio en el sentido en el que se desprende calor, en el sentido exotérmico; y si es la presión la que se disminuye el equilibrio se desplaza, al aumentar el volumen de reactor, en el sentido en el que se produce un incremento en el número de moles, donde aparece más cantidad de materia. Estas condiciones no son adecuadas para que aumente la concentración de ninguna de las sustancias propuestas.

d) Si se aumenta la temperatura, se suministra calor, se desplaza el equilibrio en el sentido en el que se absorbe el calor suministrado, en el sentido endotérmico; mientras que una disminución de la presión, aumento del volumen del reactor, lo desplaza en el sentido en el que se aparece un mayor número de moles, mayor cantidad de materia. Estas condiciones no son las adecuadas para que se produzca un aumento de la concentración de ninguna de las sustancias que se proponen.

CUESTIÓN 6.- Completa las siguientes reacciones, nombrando todos los compuestos que intervienen.

- $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{HCl} \rightarrow$
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow$
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} + \text{HCOOH} \rightarrow$
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{oxidante}}$
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{catalizador}]{\text{calor}}$

Solución:

- $$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{Cl}$$

Eteno Cloruro de hidrógeno Cloruro de etilo
- $$\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$$

Etanol hidróxido de sodio Etanolato de sodio Agua
- $$\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} + \text{HCOOH} \rightarrow \text{HCOOCH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

Etanol Ácido fórmico (Ácido metanoico) Formiato de etilo (Metanoato de etilo) Agua
- $$\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{oxidante}} \text{CH}_3 - \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$$

Etanol Etanal Agua si continúa la oxidación CH₃ - COOH. Ácido etanoico
- $$\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{catalizador}} \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

Etanol

calor

Eteno

Agua.