OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- En un matraz de 5 litros se introducen 1 mol de SO_2 y 1 mol de O_2 y se calientan hasta 1000° C estableciéndose el siguiente equilibrio: $2 SO_2$ (g) + O_2 (g) \Rightarrow $2 SO_3$ (g). Si una vez alcanzado el equilibrio en el recipiente se tiene 0,15 moles de SO_2 , 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: $R = 0.082 \text{ atm} \cdot L \cdot .K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

a) La estequiometría de la ecuación química indica que dos moles de SO_2 reaccionan con 1 mol de O_2 para producir dos moles de SO_3 , por lo que llamando x a los moles de O_2 que reaccionan, de SO_2 reaccionarán $2 \cdot x$ moles y se formarán $2 \cdot x$ moles de SO_3 . Luego, si una vez alcanzado el equilibrio existen 0,15 moles de SO_2 , como se ha introducido 1 mol y han reaccionado $2 \cdot x$ moles, los moles iniciales y en el equilibrio de las distintas especies son:

Como en el equilibrio $1 - 2 \cdot x = 0.15 \implies x = \frac{1 - 0.15}{2} = 0.425$ moles, siendo la mezcla de gases

en el equilibrio: $SO_2 = 0.15$ moles; $O_2 = 1 - 0.425 = 0.575$ moles; $SO_3 = 2 \cdot 0.425 = 0.85$ 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:

$$P (SO_2) = \frac{0.15 \text{ moles} \cdot 0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1273 \text{ K}}{5 \text{L}} = 3,13 \text{ atm};$$

$$P (O_2) = \frac{0.575 \text{ moles} \cdot 0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1273 \text{ K}}{5 \text{L}} = 12,0 \text{ atm};$$

$$P (SO_3) = \frac{0.85 \text{ moles} \cdot 0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol} \cdot 1 \cdot \text{K} \cdot 1 \cdot 1273 \text{ K}}{5 \text{L}} = 17,75 \text{ atm}.$$

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:

$$[SO_2] = \frac{0.15 \text{ moles}}{5 L} = 0.03 \text{ M}; \quad [O_2] = \frac{0.575 \text{ moles}}{5 L} = 0.115 \text{ M}; \quad [SO_3] = \frac{0.85 \text{ moles}}{5 L} = 0.17 \text{ M}.$$

Sustituyendo estos valores en la expresión de $K_{\rm c}$ y operando se tiene:

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \cdot [O_2]} = \frac{0.17^2}{0.03^2 \cdot 0.115} = 279.23$$
; y de la relación $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, siendo $\Delta n = 2 - 3 = -1$,

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

Resultado: a) $P(SO_2) = 3,13$ atm; $P(O_2) = 12$ atm; $P(SO_3) = 17,75$ 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 (a) 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:

a) La concentración de la disolución inicial del ácido es: M =
$$\frac{\frac{0.046 \, g}{46 \, g \cdot mol^{-1}}}{0.1 \, L} = 0.01 \, \text{M}.$$

Al ser el pH de la disolución 2,92, ello indica que la concentración de iones oxonios, H_3O^+ , es: $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,92} = 10^{0,08} \cdot 10^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ 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:

$$Sn + HCl + K_2Cr_2O_7 \rightarrow SnCl_4 + CrCl_3 + KCl + H_2O$$

- 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, $K_2Cr_2O_7$, 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:

Semirreacción de oxidación: $Sn - 4e^{-} \rightarrow Sn^{4+}$;

Semirreacción de reducción: $\operatorname{Cr}_2\operatorname{O}_7^{2-} + 14\operatorname{H}^+ + 6\operatorname{e}^- \rightarrow 2\operatorname{Cr}^{3+} + 7\operatorname{H}_2\operatorname{O}$.

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:

$$6 \text{ Sn} + 56 \text{ HCl} + 4 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow 6 \text{ SnCl}_4 + 8 \text{ CrCl}_3 + 8 \text{ KCl} + 28 \text{ H}_2\text{O}$$

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.-El ácido salicílico (ácido 2-hidroxibenzoico, $C_6H_4(OH)$ -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:
$$A_r(C) = 12 \text{ u}$$
; $A_r(H) = 1 \text{ u}$; $A_r(O) = 16 \text{ u}$; $K_a = 1,10 \cdot 10^{-3}$.

Solución:

a) La concentración inicial de la disolución del ácido es: $M = \frac{0.5 g}{142 g \cdot mol^{-1}} = 0.018 M.$

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

$$C_6H_4(OH)COOH (aq) + H_2O (l) = C_6H_4(OH)COO^- (aq) + H_3O^+ (aq)$$

Concentraciones iniciales:

Concentraciones en equilibrio:

$$0.018 - x$$

Sustituyendo estas concentraciones en la constante de acidez del ácido:
$$K_a = \frac{\left[C_6H_4(OH)COO^-\right] \cdot \left[H_3O^+\right]}{\left[C_6H_4(OH)COOH\right]} \Rightarrow 1,1 \cdot 10^{-3} = \frac{x^2}{0,018 - x} \Rightarrow x^2 + 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot x - 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot 0,018 = 0,$$

Resuelta la ecuación de segundo grado sale para x el valor: $x = 0.00393 = 3.93 \cdot 10^{-3} M$, siendo el pH de la disolución: pH = $-\log [H_3O^+] = -\log 3.93 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 3.93 = 3 - 0.594 = 2.41$.

- 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 M 0.00393 M = 0.014 M.

Resultado: a) pH = 2,41; b)
$$\alpha$$
 = 21,83 %; c) [C₆H₄(OH)COOH] = 0,014 M.

PROBLEMA 2.- Una disolución saturada de dicloruro de plomo, PbCl₂ contiene, a 25 °C, una concentración de Pb²⁺ de 1,6 · 10^{-2} mol · 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: $PbCl_2(s) = Pb^{2+}(aq) + 2 Cl^{-}(aq)$, y si la concentración de los iones plomo en el equilibrio es = $1.6 \cdot 10^{-2}$ M, la de iones cloruro es $2 \cdot [Pb^{2+}]$, es decir, $[Cl^-] = 2 \cdot 1.6 \cdot 10^{-2} \text{ M} = 3.2 \cdot 10^{-2} \text{ M}.$
 - b) El producto de solubilidad del compuesto poco soluble es: $K_{ps} = [Pb^{2+}] \cdot [C\Gamma]^2 = 1,6 \cdot 10^{-2} \cdot (3,2 \cdot 10^{-2})^2 = 1,64 \cdot 10^{-5}$.

$$K_{pq} = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^{-}]^2 = 1.6 \cdot 10^{-2} \cdot (3.2 \cdot 10^{-2})^2 = 1.64 \cdot 10^{-5}$$

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 PbCl₂.

Resultado: a)
$$[Cl^{-}] = 3.2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$
; b) $K_{DS} = 1.64 \cdot 10^{-5}$; c) Baja la solubilidad.

PROBLEMA 3.- a) El zinc metálico reacciona con los iones hidrógeno oxidándose a Zn²⁺. ¿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 Zn²⁺ 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 atm = 760 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: Zn (s) + 2 H $^+$ (aq) \rightarrow Zn $^{2+}$ (aq) + H₂ (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:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0.5 \text{ moles} \cdot 0.082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 350 \text{ K}}{\frac{700}{760} \text{ atm}} = 15,58 \text{ L}.$$

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: $Zn^{2^+} + 2e^- \rightarrow Zn$,

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

Resultado: a) V = 15,58 L; b) $65,41 g \cdot mol^{-1}$.