CUESTIÓN A.3.- Se hacen reaccionar dicromato de potasio y yoduro de potasio en presencia de ácido sulfúrico, dando lugar a sulfato de cromo (III), yodo y sulfato de potasio.

a) Formula las semirreacciones de oxidación y reducción e indica las especies oxidante y reductora.

b) Ajusta la reacción iónica y molecular global por el método del ión-electrón.

c) Determina el volumen de una disolución 0,25 M de dicromato de potasio que se necesita para obtener 5,0 g de yodo.

DATO: Masa atómica: I = 127.

Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción de la reacción son:

Semirreacción de oxidación: $2\ I^- - 2\ e^- \rightarrow I_2$.

Semirreacción de reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$.

Especie oxidante es aquella que provoca la oxidación de otra reduciéndose ella. El $Cr_2O_7^{2-}$ ($K_2Cr_2O_7$) es la especie oxidante en la que el Cr acepta 3 electrones para pasar su número de oxidación de + 6 a + 3.

Especie reductora es aquella que provoca la reducción de otra oxidándose ella. El I^- (KI) es la especie reductora en la que el anión yoduro cede 1 electrón para pasar su número de oxidación de + 7 a + 8 y formar el átomo yodo.

b) Multiplicando la semirreacción de oxidación del apartado a) por 3 se igualan los electrones intercambiados, y sumándolas se anulan, apareciendo la ecuación iónica ajustada:

$6\ I^- - 6\ e^- \rightarrow 3\ I_2$.

$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$.

$6\ I^- + Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ \rightarrow 3\ I_2 + 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$, y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, queda esta ajustada: $K_2Cr_2O_7 + 6\ KI + 7\ H_2SO_4 \rightarrow 3\ I_2 + 4\ K_2SO_4 + 3\ Cr_2SO_4 + 7\ H_2O$

c) Los moles de yodo que se quieren obtener son: $n(I_2) = \frac{gramos}{M_{molar}} = \frac{5{,}0\ g}{254\ g \cdot mol^{-1}} = 0{,}02$ moles.

Como la estequiometría de la reacción es 1 a 3, es decir, 1 mol de dicromato potásico produce 3 moles de yodo molecular, los moles necesarios de dicromato son la tercera parte de los moles de I_2 que se quieren obtener, es decir, moles de dicromato de potasio necesarios:

$n(K_2Cr_2O_7) = \frac{0{,}02\ moles}{3} = 6{,}7 \cdot 10^{-3}$ moles, los cuales se encuentran disueltos en el volumen de disolución: $V = \frac{moles}{M} = \frac{0{,}0067\ moles}{0{,}25\ moles \cdot L^{-1}} = 0{,}0268$ L = 26,8 mL.

Resultado: c) V = 26,8 mL.

CUESTIÓN A.5.- Se prepara una disolución de ácido nitroso de pH = 2,42.

a) Determina la concentración inicial del ácido.

b) Calcula el grado de disociación del ácido.

c) A 200 mL de la disolución del enunciado se le adicionan 500 mg de NaOH. Escribe la reacción que transcurre y justifica si el pH de la disolución resultante es ácido, básico o neutro.

Datos. Ka (ácido nitroso) = $4{,}5 \cdot 10^{-4}$: A_r (H) = 1 u; A_r (O) = 16 u; A_r (Na) = 23 u.

Solución:

a) La concentración de iones oxonios en el equilibrio de ionización es:

$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2{,}42} = 10^{0{,}58} \cdot 10^{-3} = 3{,}8 \cdot 10^{-3}$ M.

Llamando C_o a la concentración inicial del ácido nitroso, la concentración de las distintas especies al inicio y en el equilibrio es:

	$HNO_2 + H_2O$	$\leftrightarrows$	NO_2^-	+	H_3O^+
Concentración inicial:	C_0		0		0
Concentración en el equilibrio:	$C_o - 3{,}8 \cdot 10^{-3}$		$3{,}8 \cdot 10^{-3}$		$3{,}8 \cdot 10^{-3}$

Llevando estas concentraciones a la constante de acidez del ácido y operando se determina el valor de C_o:

www.yoquieroaprobar.es

$K_a = \frac{[NO_2^-]\cdot[H_3O^+]}{[HNO_2]} \Rightarrow 4{,}5\cdot10^{-4} = \frac{(3{,}8\cdot10^{-3})^2}{(C_o - 3{,}8\cdot10^{-3})}$, de donde C_o = 0,036 mol · L^{-1}.

b) El grado de disociación se determina dividiendo la concentración del ácido en el equilibrio entre la concentración inicial. Si el cociente se multiplica por 100 se obtiene el grado de disociación expresado en tanto por ciento: $\alpha = \frac{x\ M}{C_0\ M}\cdot100 = \frac{3{,}8\cdot10^{-3}\ M}{0{,}036\ M}\cdot100 =$ 10,6 %.

c) Los moles de ácido y base que se mezclan son:

moles de base: $n(NaOH) = \frac{gramos}{masa\ molar} = \frac{0{,}5\ g}{40\ g\cdot mol^{-1}} = 0{,}0125$ moles;

moles de ácido: $n(HNO_2) = M \cdot V = 0{,}036$ moles $\cdot L^{-1} \cdot 0{,}2$ L $= 7{,}2 \cdot 10^{-3} = 0{,}0072$ moles.

La reacción que se produce entre el ácido y la base es de neutralización, siendo su ecuación:

$HNO_2 + NaOH \rightarrow NaNO_2 + H_2O$, en la que la estequiometría indica que 1 mol de ácido reacciona con un mol de base.

Como se aprecia en el número de moles de ambas sustancias que reaccionan, hay un exceso de moles de base, que al disociarse produce iones sodio e hidróxidos, lo que proporciona a la disolución formada un carácter básico, es decir, el pH de la disolución es superior a 7. (pH > 7).

Resultado: a) C_o =0,036 M; b) α = 10,6 %; c) pH > 7, es decir, básico.

CUESTIÓN B.3.- Responde a las siguientes cuestiones:

a) Ordena por orden creciente de pH las disoluciones acuosas de igual concentración de los siguientes compuestos: HF, NH_3, HCN y NaCl. Razona la respuesta.

b) Calcula la concentración de una disolución de ácido acético sabiendo que 75 mL de esta disolución se neutralizan con 100 mL de una disolución de hidróxido de potasio 0,15 M.

Datos. K_a (HF) = 1,4 · 10^{-4}; K_b (NH_3) = 1,8 · 10^{-5}; K_a (HCN) = 4,9 · 10^{-10}.

Solución:

a) HF y HCN son ácidos y sus disoluciones son las que tienen un menor pH (pH ácido). De estos, la disolución con menor pH es la del compuesto que tiene mayor K_a, es decir, la de HF. NH_3 es una base débil y su disolución es la que tiene un mayor pH (pH básico). NaCl es una sal de ácido fuerte y base fuerte y su disolución tiene pH neutro, pues ninguno de los iones de la sal sufre hidrólisis. Por lo tanto, el orden creciente de pH es: HF < HCN < NaCl < NH_3.

b) Los moles de hidróxido de potasio que se emplean, son iguales a los que se encuentran disueltos en los 75 mL de disolución de ácido acético, es decir:

$n_b(KOH) = M_b \cdot V_b = 0{,}15$ moles · L^{-1} · 0,1 L = 0,015 moles, que también son los moles de CH_3COOH, que al encontrarse disueltos en 0,075 L de disolución, presentan la concentración:

$[CH_3COOH] = \frac{moles}{Volumen} = \frac{0{,}015\ moles}{0{,}075\ L} = 0{,}2$ M.

Resultado: b) [CH_3COOH] = 0,2 M.

CUESTIÓN B.4.- En un recipiente de 1,0 L a 300 ºC se introducen 5,0 g de PCl_5. La presión final cuando se alcanza el equilibrio PCl_5 (g) ⇆ PCl_3 (g) + Cl_2 (g) es de 2,0 atm.

a) Calcula el grado de disociación del PCl_5.

b) Determina la presión parcial de cada uno de los gases en el equilibrio.

c) Calcule K_c y K_p.

Datos. R = 0,082 atm · L · K^1 · mol^{-1}. Masas atómicas: P = 31,0; Cl = 35,5.

Solución:

Los moles de PCl_5 que se introducen en el reactor son:

$n = \frac{a\ (gramos)}{M(PCl_5)} = \frac{5{,}0\ g}{208{,}5\ g\cdot mol^{-1}} = 0{,}024$ moles

Llamando "x" a los moles que se descomponen de SO_3, los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:

www.yoquieroaprobar.es

	PCl_5 (g)	⇆	PCl_3 (g) +	Cl_2 (g)
Moles iniciales:	0,024		0	0
Moles en el equilibrio:	0,024 – x		x	x

El número total de moles en el equilibrio es: n_t = 0,024 – x + 2 · x = 0,024 + x, que llevado a la ecuación de estado de los gases ideales permite calcular x:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \Rightarrow \quad n_t = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \quad \Rightarrow \quad x = \frac{2{,}0\ atm \cdot 1{,}0\ L}{0{,}082\ atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 573\ K} - 0{,}024 = 0{,}0186 \text{ moles.}$$

El grado de disociación se obtiene dividiendo x entre la concentración inicial del PCl_5:

$$\alpha = \frac{0{,}0186\ M}{0{,}024\ M} = 0{,}775, \text{ que expresado en tanto por ciento es } \alpha = 77{,}5\ \%.$$

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

n (PCl_5) = 0,024 – 0,0186 = 0,0054 moles; n (PCl_3) = n (Cl_2) = 0,0186 moles.

La presión parcial de cada gas en el equilibrio es:

$$P_p\ (PCl_5) = \chi\ (PCl_5) \cdot P_t = \frac{0{,}024 - 0{,}0186}{0{,}0426} \cdot 2\ atm = 0{,}25 \text{ atm;}$$

$$P_p\ (PCl_3) = P_p\ (Cl_2) = \chi\ (PCl_5)(Cl_2) \cdot P_t = \frac{0{,}0186}{0{,}0426} \cdot 2\ atm = 0{,}87 \text{ atm.}$$

c) Al ser el volumen del reactor 1 L, los moles de cada gas en el equilibrio coinciden con su concentración, por lo que llevándolas a la constante de equilibrio K_c, se obtiene su valor:

$$K_c = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{0{,}0186\ M \cdot 0{,}0186\ M}{0{,}0054\ M} = 0{,}064.$$

De la relación entre K_p y K_c, siendo Δn = 2 – 1 = 1, se determina el valor de K_p:

$\mathbf{K_p}$ **=** $K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ = 0,64 moles · L^{-1} · (0,082 atm · L · mol^{-1} · K^{-1} · 573 K)^1 = 3

Resultado: a) α = 0,775 = 77, 5 %; b) P_p (PCl_5) = 0,25 atm; P_p (PCl_3) = P_p (Cl_2) = 0,87 atm; c) K_c = 0,064; K_p = 3.

CUESTIÓN B.5.- Responde las siguientes cuestiones a partir de la reacción de oxidación-reducción (no ajustada): Cu^{2+} (ac) + H_2O → Cu (s) + O_2 (g).

a) Razona si la reacción se produce de forma espontánea.

b) Escribe las semirreacciones de oxidación y reducción, indicando en qué electrodo se deposita el cobre y en cuál se desprende oxígeno.

c) Determina cuánto cobre se deposita si se hace pasar una corriente de 0,50 amperios a través de 1,0 L de disolución de $CuSO_4$ 0,2 M durante 4 horas.

Datos. E^0(V): Cu^{2+}/Cu = 0,34; O_2/H_2O = 1,23. F = 96485 C. Masa atómica: Cu = 63,5.

Solución:

a) El potencial estándar de la reacción es la que indica si la reacción es o no espontánea. Lo es si el potencial es positivo y no lo es si dicho potencial es negativo.

$E^o_{reac} = E^o_{reducción} - E^o_{oxidación}$ = 0,34 – 1,23 = – 0,89 V, lo que pone de manifiesto que la reacción no es espontánea.

b) En el ánodo se produce la oxidación, y es el electrodo en el que se desprende el oxígeno. La semirreacción de oxidación es: 2 H_2O – 4 e^- → O_2 + 4 H^+

En el cátodo es donde tiene lugar la reducción, y es el electrodo en el que se deposita el cobre. La semirreacción de reducción es: Cu + 2 e^- → Cu^{2+}.

c) A partir de la ecuación deducida de las leyes de Faraday, se obtiene la masa de cobre para la intensidad de corriente y tiempo empleado:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F} \quad \Rightarrow \quad \frac{0{,}5\ A \cdot 4 \cdot 3600\ s \cdot 63{,}5\ g \cdot mol^{-1}}{2 \cdot 96.485\ A \cdot mol^{-1} \cdot s} = 2{,}37 \text{ g.}$$

Resultado: c) 2,37 g Cu.

www.yoquieroaprobar.es