OPCIÓN A

CUESTIÓN 2.- Razona si el pH que resulta al mezclar las disoluciones indicadas es ácido, básico o neutro.

a) 50 mL de ácido acético 0,1 M + 50 mL de hidróxido de sodio 0,1 M.
b) 50 mL de ácido clorhídrico 0,1 M + 100 mL de hidróxido de sodio 0,05 M.
c) 50 mL de ácido clorhídrico 0,1 M + 50 mL de hidróxido de sodio 0,05 M.
d) 50 mL de ácido clorhídrico 0,1 M + 50 mL de amoniaco 0,1 M.

DATOS: pKa (ácido acético) = 5; pKb (amoniaco) = 5.

Solución:

a) Hay los mismos moles de ácido que de base y ello hace que se formen los mismos moles de acetato sódico, 0,05 moles, que se encuentran totalmente ionizados y solo, el anión acetato, base conjugada relativamente fuerte del ácido acético, se hidroliza produciendo iones oxonios, H_3O^+, responsable de dar a la disolución un carácter ácido. Es decir, el pH de la disolución es menor que 7.

b) Al igual que en apartado anterior, en las disoluciones que se mezclan hay el mismo número de moles de ácido que de base, formándose la sal cloruro de sodio, cuyos iones cloruro y sodio son la base y ácido conjugados muy débiles del ácido y base mezclados, y no sufren hidrólisis, por lo que la disolución resultante tiene un pH neutro, es decir, un pH = 7.

c) La disolución ácida contiene más moles que la disolución básica y al mezclarlas, la disolución resultante, con exceso de iones oxonios, H_3O^+, presentan un pH ácido, un pH < 7..

d) Ambas disoluciones, ácida y básica, contienen el mismo número de moles y al mezclarlas forman la sal cloruro de amonio, completamente ionizado en disolución, y sólo el catión amonio sufre, por ser el ácido conjugado relativamente fuerte de la base amoniaco, hidrólisis con producción de iones hidróxidos, responsables de proporcionar a la disolución resultante un pH básico, pH > 7.

PROBLEMA 1.- En un reactor de 20 L, una mezcla gaseosa constituida inicialmente por 7 moles de hidrógeno y 5 moles de yodo, se calienta a 350 º C. En el equilibrio, H_2 (g) + I_2 (g) ↔ 2 HI (g), hay 8,6 moles de yoduro de hidrógeno gaseoso. La entalpía de la reacción es ΔH = − 10,83 kJ.

a) Indica cómo se modifica el equilibrio al aumentar la temperatura.
b) Calcula la constante de equilibrio K_c.
c) Calcula la presión parcial de hidrógeno en el equilibrio.

DATOS: R = 0,082 atm · L · mo^{-1} · K^{-1}.

Solución:

a) Al ser la reacción directa exotérmica, un incremento de la temperatura supone un suministro de calor, y el sistema, para restablecer el estado de equilibrio lo absorbe y evoluciona realizando la reacción endotérmica, es decir, el sistema se desplaza hacia la izquierda.

b) La estequiometría de la reacción indica que un mol de I_2 reacciona con un mol de H_2 para producir 2 moles de HI. Luego, los moles de cada una de las especies al inicio y en el equilibrio, sabiendo que en dicho equilibrio hay 8,6 moles de HI, son:

	H_2 (g)	+ I_2 (g)	⇆ 2 HI (g),
Moles al inicio:	7	5	0
Moles en el equilibrio:	7 – 4,3	5 – 4,3	2 · 4,3 = 8,6
	2,7	0,7	8,6

La concentración de cada una de las especies en el equilibrio es:

$$[I_2] = \frac{2{,}7\,moles}{20\,L} = 0{,}135\text{ M};\quad [H_2] = \frac{0{,}7\,moles}{20\,L} = 0{,}035\text{ M};\quad [HI] = \frac{8{,}6\,moles}{20\,L} = 0{,}43\text{ M}.$$

Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio y operando se obtiene su valor:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = \frac{0{,}43^2}{0{,}035\cdot 0{,}135} = 39{,}13.$$

c) Despejando la presión de la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo valores y operando se obtiene el valor de la presión parcial del hidrógeno en el equilibrio.

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0{,}7\, moles \cdot 0{,}082\, atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 623\, K}{20\, L} = 1{,}79 \text{ atm.}$$

Resultado: a) K_c = 39,13; b) P_p (H_2) = 1,79 atm.

PROBLEMA 2.- Una muestra de dióxido de manganeso reacciona con ácido clorhídrico comercial de densidad 1,18 kg · L^{-1} y una riqueza del 38% en masa, obteniéndose cloro gaseoso, cloruro de manganeso (II) y agua.

a) Escribe y ajusta las semirreacciones de oxidación y reducción.

b) Escribe la reacción molecular global ajustada por el método del ión electrón.

c) Calcula la masa de dióxido de manganeso de la muestra si se obtienen 7,3 L de gas cloro, medidos a 1 atm y 20 º C.

d) Calcula el volumen de ácido clorhídrico comercial que se consume en la reacción.

DATOS: R = 0,082 atm · L · mol^{-1} · K^{-1}; Masas atómicas: H = 1,0; O = 16,0; Cl = 35,5; Mn = 55,0.

Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción que tiene lugar son:

Semirreacción de reducción: $MnO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2\,H_2O$;

Semirreacción de oxidación: $2\,Cl^- - 2\,e^- \rightarrow Cl_2$.

b) Sumando las semirreacciones para eliminar los electrones se tiene la ecuación iónica ajustada:

$MnO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2\,H_2O$;

$2\,Cl^- - 2\,e^- \rightarrow Cl_2$.

$MnO_2 + 2\,Cl^- + 4\,H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2 + 2\,H_2O$. Sabiendo que los cuatro protones corresponden a cuatro moles de ácido clorhídrico, sustituyendo los coeficientes en la ecuación molecular, queda esta ajustada: $MnO_2 + 4\,HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O$.

c) La concentración molar de un litro de disolución del HCl empleado es:

$$1{,}18 \frac{g\ disolución}{mL\ disolución} \cdot \frac{1000\ mL\ disolución}{L\ disolución} \cdot \frac{38\ g\ HCl}{100\ g\ disolución} \cdot \frac{1\ mol\ HCl}{36{,}5\ g\ HCl} = 12{,}28 \text{ M.}$$

Los moles de cloro desprendido se determinan despejándolos de la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo valores y operando:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1\, atm \cdot 7{,}3\, L}{0{,}082\, atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 293\, K} = 0{,}3 \text{ moles.}$$

Como la estequiometría de la reacción indica que un mol de dióxido de manganeso produce un mol de cloro, ello indica que se ha empleado 0,3 moles de dióxido, a los que corresponden la masa:

$$0{,}3 \text{ moles} \cdot \frac{87\, g}{1\, mol} = 26{,}1 \text{ g.}$$

d) Por cada mol de dióxido reaccionan 4 moles de ácido, luego, si se han empleado 0,3 moles de dióxido, se necesitarán 0,3 · 4 =1,2 moles de HCl, los cuáles se encuentran disueltos en el volumen de disolución: $V = \frac{moles}{M} = \frac{1{,}2\, moles}{12{,}28\, moles \cdot L^{-1}} = 0{,}0977 = 97{,}7$ mL.

Resultado: c) 26,1 g MnO_2; d) V = 97,7 mL.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- Se tiene una disolución acuosa de nitrato de plata y nitrato de bario sobre la que se va añadiendo otra que contiene iones sulfato.

a) Formula los equilibrios de precipitación resultantes.

b) Determina la solubilidad de ambos sulfatos en M y g · L^{-1}.

c) Justifica cómo afecta a la solubilidad del Ag_2SO_4 la adición de sulfato de potasio.

www.yoquieroaprobar.es

DATOS: K_{ps}: Ag_2SO_4 = 1,6 · 10^{-5}; BaSO4 = 1,1 · 10^{-10}; A_r(O) = 16 u; A_r(S) = 32 u; A_r(Ag) = 108 u; A_r(Ba) = 137 u.

Solución:

a) Los equilibrios de precipitación que tienen lugar son:
$2\ Ag^+ + SO_4^{2-} \leftrightarrow Ag_2SO_4$; $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow BaSO_4$.

b) Por cada mol de sulfato de plata que se ioniza aparecen 2 moles de iones plata y un mol de iones sulfato, luego, si la solubilidad del sulfato de plata es S, la de iones sulfato es también S y la de iones plata es 2 · S.

Del producto de solubilidad: $K_{ps} = [Ag^+]^2 \cdot [SO_4^{2-}] = (2 \cdot S)^2 \cdot S = 4 \cdot S^3$, despejando S, sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando: $S = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1{,}6 \cdot 10^{-5}}{4}} = 1{,}59 \cdot 10^{-2}$ M.

En g · L^{-1} será: 1,59 · 10^{-2} moles · L^{-1} · 204 g · mol^{-1} = 3,24 g · L^{-1}.

Por cada mol de sulfato de bario que se ioniza aparece un mol de iones bario y un mol de iones sulfato, luego, si la solubilidad del sulfato de bario es S, la de iones sulfato e iones bario es también S.

Del producto de solubilidad: $K_{ps} = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = S \cdot S = S^2$, despejando S, sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando: $S = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1{,}1 \cdot 10^{-10}} = 1{,}05 \cdot 10^{-5}$ M, que en g · L^{-1} es: 1,05 · 10^{-5} moles · L^{-1} · 233 g · mol^{-1} = 2,44 · 10^{-3} g · L^{-1}.

c) Si se adiciona a la disolución la sal K_2SO_4, se disocia completamente en sus iones, y la concentración de iones SO_4^{2-} en la disolución es la debida, casi en exclusividad a la procedente de la sal añadida, por lo que el equilibrio de ionización de la sal poco soluble, debido al efecto del ión común, se desplaza hacia la izquierda disminuyendo así su solubilidad.

Resultado: b) S (Ag) = 1,587 · 10^{-2} M = 3,24 g · L^{-1}; S´ (Ba^{2+}) = 1,05 · 10^{-5} M = 2,44 · 10^{-3} g · L^{-1}.

CUESTIÓN 3.- A partir de los potenciales de reducción estándar que se adjuntan:

a) Explica detalladamente cómo construir una pila Daniell.

b) Escribe las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo de la pila Daniell e indica el sentido del movimiento de los iones metálicos en sus disoluciones.

c) Razona si en un recipiente de Pb se produce alguna reacción química cuando se adiciona una disolución de Cu^{2+}.

DATOS: Eº (V): Pb^{2+}/Pb = 0,13; Cu^{2+}/Cu = 0,34; Zn^{2+}/Zn = − 0,76.

Solución:

b) En el ánodo se produce la semirreacción de oxidación y en el cátodo la de reducción:

Ánodo: $Zn - 2\ e^- \rightarrow Zn^{2+}$ E^o = 0,76 V (por ser oxidación y no reducción)

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

Los átomos del ánodo, al perder los electrones se oxidan y pasan a su disolución como cationes, mientras que los cationes del cátodo, que reciben los electrones, se reducen y se depositan en la barra de cobre.

c) La especie reducida del par con menor potencial de reducción estándar menos positivo se oxida, mientras que la especie oxidada del par con potencial estándar de reducción más positivo se reduce. Las semirreacciones que se producen son:

Ánodo: Semirreacción de oxidación: $Pb - 2\ e^- \rightarrow Pb^{2+}$ E^o = − 0,13 V (por ser oxidación)

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

Sumando ambas semirreacciones se tiene la ecuación iónica que se produce con su potencial de reducción correspondiente, que al ser positivo indica que se produce reacción química en el recipiente de plomo cuando se adiciona una disolución de cationes cobre 2+.

PROBLEMA 2.- Se disuelven 0,675 gramos de ácido cianhídrico en agua hasta completar 500 mL de disolución.

a) Determina su concentración molar.

b) Calcula su pH.

www.yoquieroaprobar.es

c) Calcula la concentración que debe tener una disolución de ácido clorhídrico para que tenga el mismo pH que la disolución de ácido cianhídrico.
DATOS: pKa (ácido cianhídrico) = 9,2; A_r(H) = 1 u; A_r(C) = 12 u; A_r(N) = 14 u.

Solución:

a) La concentración molar de la disolución a preparar es:

$$M = \frac{moles}{volumen} = \frac{\frac{gramos}{masa\ molar}}{volumen} = \frac{\frac{0{,}675\ g}{27\ g \cdot mol^{-1}}}{0{,}5\ L} = 0{,}05\ M.$$

b) La constante K_a del ácido es: $K_a = 10^{-9,2} = 10^{0,8} \cdot 10^{-10} = 6{,}31 \cdot 10^{-10}$.

Llamando x a la concentración de ácido que se ioniza, la concentración de cada una de las especies al inicio y en el equilibrio es:

	HCN (aq)	↔	CN^- (aq)	+	H_3O^+ (aq)
Concentración al inicio:	0,05		0		0
Concentración en el equilibrio:	0,05 − x		x		x

Llevando estos valores de concentración a la constante ácida, despreciando x en el denominador y operando se tiene para x el valor:

$$K_a = \frac{[CN^-]\cdot[H_3O^+]}{[HCN]} \Rightarrow 6{,}31\cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0{,}05 - x} = \frac{x^2}{0{,}05} \Rightarrow x = \sqrt{6{,}31\cdot 0{,}05\cdot 10^{-10}} = 5{,}6 \cdot 10^{-6}\ M.$$

El pH de la disolución es: pH = − log $[H_3O^+]$ = − log $5{,}6 \cdot 10^{-6}$ = 6 − log 5,6 = 6 – 0,75 = 5,25.

c) El ácido clorhídrico, HCl, es muy fuerte y se encuentra totalmente ionizado, por lo que, la concentración de iones oxonios, H_3O^+, es la misma que la del ácido, y, para que una disolución de este ácido tenga el mismo pH que la disolución anterior del ácido cianhídrico, su concentración ha de ser la misma que la de este, es decir, [HCl] = $5{,}6 \cdot 10^{-6}$ M,

Resultado: a) [HCN] = 0,05 M; b) pH = 5,25; c) [HCl] = $5{,}6 \cdot 10^{-6}$ M.

www.yoquieroaprobar.es