

OPCIÓN A

CUESTIÓN 2.- a) Se dispone en el laboratorio de disoluciones acuosas de concentración 0,1 M de las siguientes sustancias: Nitrato de sodio, amoníaco, ácido nítrico, hidróxido de potasio y cloruro de amonio. Ordena razonadamente dichas disoluciones por orden creciente de pH.

b) Se mezclan 50 mL de disolución 0,1 molar de ácido acético con 50 mL de disolución 0,1 M de hidróxido de potasio. Indica, razonando la respuesta, y sin calcular el valor del pH, si la disolución resultante será ácida, básica o neutra.

Solución:

a) Los iones de las sales procedentes de bases y ácidos fuertes, en disolución acuosa no sufren hidrólisis debido a ser ácidos y bases conjugadas muy débiles, mientras que los iones que proceden de bases fuertes y ácidos débiles, las bases conjugadas, medianamente fuertes, sufren hidrólisis, al igual que los ácidos conjugados, medianamente fuertes procedentes de bases débiles y ácidos fuertes. En efecto:

Las disoluciones de nitrato sódico, procedente de ácido y base fuerte, es neutra.

El amoníaco es una base débil cuya disolución es básica.

El ácido nítrico es muy fuerte y su disolución es muy ácida.

El hidróxido de potasio es una base muy fuerte y su disolución es muy básica.

El cloruro amónico es una sal procedente de base débil y ácido fuerte, sufriendo el catión amonio

hidrólisis según el equilibrio: $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, por lo que, al producir iones oxonios, la disolución presenta carácter ácido.

Luego, el orden creciente de pH de las disoluciones de las sustancias anteriores es:

$\text{HNO}_3 < \text{NH}_4\text{Cl} < \text{NaNO}_3 < \text{NH}_3 < \text{KOH}$.

b) La sal procede de un ácido débil y una base fuerte, lo que implica que el anión acetato, base conjugada relativamente fuerte, sufre hidrólisis, mientras que el catión potasio, ácido muy débil, no. Ello proporciona, como se aprecia en el siguiente equilibrio:

$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, un incremento de la concentración de iones oxonios, por lo que, la disolución adquiere un pH ácido.

PROBLEMA 1.- A 25 °C una disolución saturada de cloruro de plomo (II) tiene una concentración de iones Pb^{2+} de $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

a) Calcula cuál es la concentración de iones cloruro en la disolución.

b) Calcula K_{ps} a dicha temperatura.

c) Razona sobre el aumento o disminución de la solubilidad del cloruro de plomo (II) al adicionar cloruro de sodio.

d) Calcula la solubilidad del cloruro de plomo (II) en una disolución acuosa de concentración 2 M en iones plomo (2+)

Solución:

a) La ionización del PbCl_2 en disolución acuosa es: $\text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$,

En ella se observa que aparece doble número de iones cloro que de iones plomo (II), lo que pone de manifiesto que la solubilidad de ión Cl^- es doble que la del ión Pb^{2+} , por lo que la concentración de los iones cloruro en el equilibrio de ionización es $2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

b) La expresión del producto de solubilidad de la sal es:

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot (3,2 \cdot 10^{-2})^2 = 1,64 \cdot 10^{-5}.$$

c) Si se adiciona a la disolución cloruro de sodio, sal completamente soluble, se incrementa la concentración de iones cloruro, por lo que el equilibrio se altera reaccionando iones cloruro con iones plomo para producir cloruro de plomo (II), disminuyendo, por tanto, la solubilidad de esta sal.

(Ello provoca que el equilibrio, para mantener constante el producto de solubilidad, haya de disminuir la concentración de iones Pb^{2+} , consiguiéndolo al desplazarse hacia la izquierda, lo que provoca una disminución de la solubilidad de la sal.)

d) Si la disolución contiene una concentración 2 M de Pb^{2+} , como el producto de solubilidad ha de mantenerse constante en valor, resulta, despejando la concentración de iones cloruro, sustituyendo valores y operando, se tiene su valor: $K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 \Rightarrow 1,64 \cdot 10^{-5} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot [\text{Cl}^-]^2 \Rightarrow$

$$\Rightarrow [\text{Cl}^-] = \sqrt{\frac{K_{ps}}{[\text{Pb}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1,64 \cdot 10^{-5}}{2}} = 2,86 \cdot 10^{-3} \text{ M (moles} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}.$$

Resultado: a) $[\text{Cl}^-] = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; b) $K_{ps} = 1,64 \cdot 10^{-5}$; c) Disminuye; d) $S = 2,86 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

PROBLEMA 2.- Se hace reaccionar una muestra de 15 g de cobre impuro con una disolución acuosa de ácido sulfúrico, obteniéndose 32,64 g de sulfato de cobre (II), además de dióxido de azufre y agua.

a) Escribe y ajusta la reacción por el método del ión-electrón.

b) Calcula la riqueza de la muestra inicial de cobre.

DATOS: $A_r(\text{Cu}) = 63,5 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{S}) = 32 \text{ u}$.

Solución:

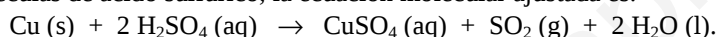
a) Las semirreacciones iónicas de oxidación-reducción que tienen lugar son:

Semirreacción de oxidación: $\text{Cu} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$;

Semirreacción de reducción: $\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Por ser el número de electrones intercambiados en las dos semirreacciones el mismo, se suman y se obtiene la ecuación iónica ajustada:

$\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, y teniendo presente que los 4 H^+ corresponden a 2 moléculas de ácido sulfúrico, la ecuación molecular ajustada es:



b) La estequiometría de la reacción indica que 1 mol de cobre puro produce 1 mol de sulfato de cobre, por lo que, determinando los moles de cobre usados en la operación y los moles de sulfato de cobre obtenidos, se determina la riqueza del cobre utilizado.

$$\text{Moles de Cu: } n(\text{Cu}) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{15 \text{ g}}{63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,236 \text{ moles}.$$

$$\text{Moles CuSO}_4: n(\text{CuSO}_4) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{32,64 \text{ g}}{159,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,2 \text{ moles}$$

De los moles de cobre utilizados sólo son puro los 0,2 moles que reaccionan con el sulfúrico, a los que corresponden la masa: $0,2 \text{ moles Cu} \cdot \frac{63,5 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 12,7 \text{ g Cu}$, siendo la riqueza de la muestra en

$$\text{tanto por ciento: } \% = \frac{12,7 \text{ g}}{15 \text{ g}} \cdot 100 = 84,67 \text{ \%}.$$

Resultado: b) 84,67 % en Cobre.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- En un matraz de 5 L de capacidad se introduce una mezcla de 0,92 moles de N_2 y 0,51 moles de O_2 . Se calienta la mezcla hasta 2.200 K, estableciéndose el equilibrio:

$\text{N}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO (g)}$. Teniendo en cuenta que en estas condiciones reacciona el 1,06 % del nitrógeno inicial:

a) Calcula la concentración de todas las especies en el equilibrio a 2.200 K.

b) Calcula el valor de las constantes de equilibrio K_c y K_p a esa temperatura.

c) ¿En qué sentido se desplazará el equilibrio si se añade una cantidad adicional de N_2 ?

d) ¿En qué sentido se desplazará el equilibrio si el volumen del matraz disminuye a 1 L?

Razona la respuesta.

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) La estequiometría de la reacción indica que por cada mol de N_2 y O_2 reaccionan 0,0106 moles, formándose $2 \cdot 0,0106$ moles de NO, por lo que, los moles iniciales y en el equilibrio de cada especie son:

	$N_2(g)$	+	$O_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2 NO(g)$
Moles al inicio:	0,92		0,51		0
Moles en el equilibrio:	$0,92 - 0,0106$		$0,51 - 0,0106$		$2 \cdot 0,0106$
	0,9094		0,4994		0,0212

La concentración de las distintas especies en el equilibrio es:

$$[N_2] = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,9094 \text{ moles}}{5L} = 0,182 \text{ M}; \quad [O_2] = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,499 \text{ moles}}{5L} = 0,0998 \text{ M};$$

$$[NO] = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,0212 \text{ moles}}{5L} = 0,00424 \text{ M}.$$

b) Llevando las concentraciones a la constante de equilibrio K_c y operando se obtiene su valor:

$$K_c = \frac{[NO]^2}{[N_2] \cdot [O_2]} = \frac{0,00424^2 \text{ M}^2}{0,182 \text{ M} \cdot 0,0998 \text{ M}} = 9,89 \cdot 10^{-4}. \quad K_p \text{ se determina a partir de la relación entre } K_p \text{ y } K_c:$$

$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ y como $\Delta n = 2 - 2 = 0$, ello pone de manifiesto que ambas constantes de equilibrio tienen el mismo valor, pues $(R \cdot T)^0 = 1$, luego, $K_c = K_p$.

c) La adición de N_2 incrementa su concentración y el sistema responde haciendo reaccionar el N_2 con el O_2 para producir más cantidad de NO, luego, el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

d) Si el volumen disminuye a 1 L, ello produce, según la ley de Boyle Mariotte, un incremento en el valor de la presión, por lo que el equilibrio reaccionaría desplazándose en el sentido en el que aparece un menor número de moles gaseosos, pero al ser los moles gaseosos iguales en ambos miembros de la reacción, el equilibrio no sufre variación con la disminución del volumen.

Resultado: a) $[N_2] = 0,182 \text{ M}$; $[O_2] = 0,0998 \text{ M}$; $[NO] = 0,00424 \text{ M}$; b) $K_c = 9,89 \cdot 10^{-4}$; $K_p = K_c$.

CUESTIÓN 2.- La reacción $A + B \rightarrow C$ es de primer orden respecto de A y de B.

Experimento	$[A]_0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$[B]_0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Velocidad inicial de la reacción
1	0,01	0,01	$6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
2	0,02	0,01	X_1
3	0,01	X_2	$18 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

a) A partir de los datos de la tabla, determina el valor de la constante de velocidad, así como de X_1 y X_2 , indicando sus unidades.

b) Indica, razonando la respuesta, cuál o cuáles de los términos de la ecuación de velocidad se modificará al añadir un catalizador y en qué sentido será esa modificación.

Solución:

a) Del experimento 1, despejando la constante de velocidad, sustituyendo las variables por sus valores y operando se tiene su valor: $k = \frac{v}{[A] \cdot [B]} = \frac{6 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,01^2 \text{ moles}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = 6 \text{ moles}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

De la experiencia 2, sustituyendo valores en la ecuación de velocidad y operando se obtiene: $v = k \cdot [A] \cdot [B] = 6 \text{ moles}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,02 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,01 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

En la experiencia 3, despejando la concentración, sustituyendo valores y operando se tiene:

$$X_2 = [B] = \frac{v}{k \cdot [A]} = \frac{18 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{6 \text{ moles}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,01 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,03 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

b) La utilización de un catalizador positivo disminuye la energía de activación, lo que provoca, según la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, un aumento del factor $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ y, en consecuencia, un aumento de la constante de velocidad k y de la velocidad.

PROBLEMA 2.- Se valoran 20 mL de una disolución de ácido nítrico 0,15 M con una disolución de hidróxido de potasio 0,1 M.

- a) Calcula el pH de la disolución inicial de ácido nítrico.
- b) Calcula el pH de la disolución tras la adición de 10 mL de hidróxido de potasio.
- c) ¿Cuál será el pH de la disolución en el punto de equivalencia? ¿Cuál de los siguientes sería el indicador más adecuado para esta valoración? Azul de timol (vira entre 1-3), rojo de fenol (vira entre 6-8) o amarillo de alizarina (vira entre 10-12)
- d) ¿Qué volumen de base será necesario añadir para llegar al punto de equivalencia?

Solución:

a) El ácido nítrico 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, 0,15 M, siendo el pH de la disolución:
 $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,15 = 0,82$.

b) Para determinar si la reacción es completa o hay un reactivo limitante, se determinan los moles de cada uno de ellos y se comprueba con la relación de estequiometría de la reacción.

Moles de ácido: $n(\text{HNO}_3) = M \cdot V = 0,15 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,020 \text{ L} = 0,003 \text{ moles}$:

Moles base: $n'(\text{KOH}) = M' \cdot V' = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,010 \text{ L} = 0,001 \text{ moles}$

La ecuación correspondiente a la reacción es: $\text{HNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, en la que se aprecia que la relación de estequiometría entre el ácido y la base es 1 a 1, lo que pone de manifiesto que la base es el reactivo limitante y aparecen 0,002 moles de ácido sin neutralizar, y por encontrarse disuelto en

un volumen total de 30 mL, su concentración es: $[\text{HNO}_3] = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,002 \text{ moles}}{0,030 \text{ L}} = 0,067 \text{ M}$, que al

igual que se expuso al inicio, es la concentración de los iones oxonios en la disolución, siendo el pH de la misma: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,067 = 1,17$.

c) El punto de equivalencia es el momento en el que la reacción de neutralización se ha completado, es decir, el número de moles de iones H_3O^+ procedentes del ácido es el mismo que el de iones OH^- procedentes de la base, y en ese punto se produce el cambio de color del indicador utilizado.

El pH en el punto de equivalencia ha de ser 7, pues la sal que se forma no produce reacción de hidrólisis, es decir, la disolución resultante es neutra, y el indicador adecuado es el rojo de fenol.

d) Al necesitar se 0,002 moles de base para completar la neutralización del ácido, el volumen que se necesita emplear es: $V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,002 \text{ moles}}{0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,02 \text{ L} = 20 \text{ mL}$.

Resultado: a) pH = 0,82; b) pH = 1,17; c) pH = 7; d) 20 mL.