

OPCIÓN A

CUESTIÓN 3.- Sabiendo el valor de los potenciales de los siguientes pares redox, indica razonadamente, si son espontáneas las siguientes reacciones:

a) Reducción del Fe^{3+} a Fe por el Cu.

b) Reducción de Fe^{2+} Fe por el Ni.

c) Reducción del Fe^{3+} Fe^{2+} por el Zn.

DATOS: $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,41 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0,04 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,23 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

Solución:

a) Para saber si un proceso redox es espontáneo se determina el valor del potencial de la reacción E°_r , y si es positivo el proceso es espontáneo y si es negativo es imposible.

Semirreacción de oxidación con potencial negativo: $\text{Cu} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ $E^\circ = -0,34 \text{ V}$;

Semirreacción de reducción con su potencial: $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$ $E^\circ = -0,04 \text{ V}$;

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3, la de reducción por 2 y sumándolas para eliminar los electrones intercambiados, se obtiene la reacción y su potencial.

$3 \text{Cu} - 6 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{Cu}^{2+}$ $E^\circ = -0,34 \text{ V}$;

$2 \text{Fe}^{3+} + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Fe}$ $E^\circ = -0,04 \text{ V}$

$3 \text{Cu} + 2 \text{Fe}^{3+} \rightarrow 3 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Fe}$ $E^\circ = -0,38 \text{ V}$. Reacción imposible o no espontánea.

b) Semirreacción de oxidación con potencial positivo: $\text{Ni} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ $E^\circ = 0,23 \text{ V}$;

Semirreacción de reducción con su potencial: $\text{Fe}^{3+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$ $E^\circ = -0,41 \text{ V}$;

Sumando las semirreacciones para eliminar los electrones intercambiados, se obtiene la reacción y su potencial.

$\text{Ni} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ $E^\circ = 0,23 \text{ V}$;

$\text{Fe}^{3+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$ $E^\circ = -0,41 \text{ V}$

$\text{Ni} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Fe}$ $E^\circ = -0,18 \text{ V}$. Reacción imposible o no espontánea.

c) Semirreacción de oxidación con potencial positivo: $\text{Zn} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ $E^\circ = 0,76 \text{ V}$;

Semirreacción de reducción con su potencial: $\text{Fe}^{3+} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ $E^\circ = 0,77 \text{ V}$;

Multiplicando la semirreacción de reducción por 2 y sumándolas para eliminar los electrones intercambiados, se obtiene la reacción y su potencial.

$\text{Zn} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ $E^\circ = 0,76 \text{ V}$;

$2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+}$ $E^\circ = 0,77 \text{ V}$;

$\text{Zn} + 2 \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Fe}^{2+}$ $E^\circ = 1,53 \text{ V}$. Reacción posible y espontánea.

PROBLEMA 1.- Teniendo en cuenta que las entalpías estándar de formación a 25°C del butano, C_4H_{10} , dióxido de carbono y agua líquida son, respectivamente, $-125,7$, $-393,5$ y $-285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, calcula el calor de combustión estándar del butano a esa temperatura:

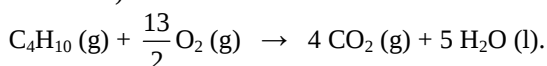
a) A presión constante.

b) A volumen constante.

DATOS: $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) La ecuación de la reacción de combustión del butano es:



La entalpía de combustión a presión constante es: $\Delta H^\circ_r = \sum a \cdot \Delta H^\circ_{f \text{ productos}} - \sum b \cdot \Delta H^\circ_{f \text{ reactivos}}$.

$\Delta H^\circ_r = 4 \cdot \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) + 5 \cdot \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^\circ_f(\text{C}_4\text{H}_{10}) = [4 \cdot (-393,5) + 5 \cdot (-285,8) - (-125,7)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -2.877,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b) El calor de reacción a volumen constante es la variación de energía interna del sistema. Se obtiene de la expresión $\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T$, donde Δn es la variación de moles gaseosos en la reacción, es decir, $\Delta n = \text{moles CO}_2 - \text{suma de moles C}_4\text{H}_{10} \text{ y O}_2 = 4 - 7,5 = -3,5$ moles. Luego:

$$\Delta U = -2.877,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (-3,5 \text{ moles} \cdot 8,31 \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}) = -2.868,63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Resultado: a) $\Delta H^\circ_r = -2.877,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $\Delta U = -2.868,63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

PROBLEMA 2.- a) Sabiendo que el producto de solubilidad del $\text{Pb}(\text{OH})_2$, a una temperatura dada es $K_{\text{sp}} = 4 \cdot 10^{-15}$, calcula la concentración del catión Pb^{2+} disuelto.

b) Justifica mediante el calculo apropiado, si se formará un precipitado de PbI_2 , cuando a 100 mL de una disolución 0,01 M de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ se le añaden 100 mL de una disolución de KI, 0,02 M.

DATOS: $K_{\text{sp}}(\text{PbI}_2) = 7,1 \cdot 10^{-9}$.

Solución:

a) El equilibrio de ionización del $\text{Pb}(\text{OH})_2$ es: $\text{Pb}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{OH}^-$ de cuya estequiometría se deduce que si su solubilidad es $S \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$, la de los iones Pb^{2+} es S , y la de los iones OH^- es $2 \cdot S$.

$$K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3 \Rightarrow S = [\text{Pb}^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{ps}}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 10^{-15}}{4}} = 10^{-5} \text{ M}.$$

b) Las sales que se mezclan se encuentran totalmente ionizadas en disolución, siendo la concentración de los iones Pb^{2+} y I^- en la disolución mezcla, cuyo volumen total es 200 mL:

$$[\text{I}^-] = \frac{0,02 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L}}{0,2 \text{ L}} = 10^{-2} \text{ M}; \quad [\text{Pb}^{2+}] = \frac{0,01 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L}}{0,2 \text{ L}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

El equilibrio de ionización del PbI_2 es $\text{PbI}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{I}^-$, y conociendo la concentración de cada ión se determina el cociente de solubilidad: $Q_{\text{sp}} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = 5 \cdot 10^{-3} \cdot (10^{-2})^2 = 5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, que al ser muy superior a K_{sp} indica que se produce precipitación.

Resultado: a) $S = 10^{-5} \text{ M}$; b) Hay precipitación.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 4.- a) La lejía es una disolución acuosa de hipoclorito sódico. Explica mediante la correspondiente reacción, el carácter ácido, básico o neutro de la lejía.

b) Calcula las concentraciones de H_3O^+ y OH^- , sabiendo que el pH de la sangre es 7,4.

c) Razona, mediante la correspondiente reacción, cuál es el ácido conjugado del ión HPO_4^{2-} en disolución acuosa.

Solución:

a) La sal NaClO en disolución acuosa se encuentra totalmente ionizada, y sólo el anión ClO^- , base conjugada relativamente fuerte del ácido débil HClO , sufre hidrólisis según la ecuación:

$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}^-$, siendo la concentración que aparece de iones hidróxidos la que proporciona a la disolución su carácter básico.

b) Si el pH de la sangre es 7,4, la concentración de iones oxonios, H_3O^+ , tiene el valor:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7,4} = 10^{0,6} \cdot 10^{-8} = 3,98 \cdot 10^{-8} \text{ M}.$$

La concentración de iones hidróxidos, OH^- , se obtiene de la relación: $K_w = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$,

$$\text{siendo } [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{3,98 \cdot 10^{-8}} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ M}.$$

c) El ión HPO_4^{2-} en disolución acuosa puede ceder el protón que posee actuando como ácido, o aceptar un protón y comportarse como base. Este ión, es por tanto, un anfótero. Si el ión HPO_4^{2-} es una base, su ácido conjugado es la especie que se forma después de aceptar un protón, es decir, el H_2PO_4^- . El equilibrio que se produce es: $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$.

Resultado: b) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8} \text{ M}$; $[\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$.

PROBLEMA 1.- a) ¿Qué volumen de HCl del 36 % en peso y de densidad $1,17 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ se necesitan para preparar 50 mL de una disolución de HCl del 12 % de riqueza en peso y de densidad $1,05 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$?

b) ¿Qué volumen de una disolución de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 0,5 M sería necesario para neutralizar 25 mL de la disolución de HCl del 12 % en riqueza y de densidad $1,05 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$?

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$.

Solución:

a) La concentración molar de 1 L de disolución de HCl de partida y la de 1 L de la que se quiere formar a partir de ella es:

$$1,17 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{36 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 11,54 \text{ M.}$$

$$1,05 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{12 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 3,45 \text{ M.}$$

Los moles de ácido HCl contenidos en los 50 mL de la disolución a preparar son:

$n(\text{HCl}) = M \cdot V = 3,45 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,17 \text{ moles}$, que son los que han de estar contenidos en el volumen de disolución de partida.

$$V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,17 \text{ moles}}{11,54 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,015 \text{ L} = 15,0 \text{ mL.}$$

b) La ecuación correspondiente a la reacción de neutralización que tiene lugar es:

$2 \text{HCl} + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ en la que 2 moles de ácido reaccionan con un mol de base. Determinando los moles de HCl contenidos en los 25 mL de disolución del ácido preparado, la mitad son los que se utilizan de base. Los moles de ácido son:

$n(\text{HCl}) = M \cdot V = 3,45 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,025 \text{ L} = 0,086 \text{ moles}$, y los de base a emplear 0,043 moles que son los que han de estar disueltos en el volumen de disolución $\text{Mg}(\text{OH})_2$:

$$V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,043 \text{ moles}}{0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,086 \text{ L} = 86,0 \text{ mL.}$$

Resultado: a) $V = 15,0 \text{ mL}$; b) $V' = 86,0 \text{ mL}$.

PROBLEMA 2.- Dada la siguiente reacción:



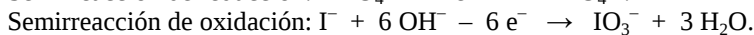
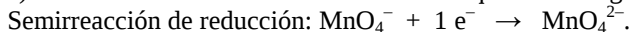
a) Ajusta las semirreacciones de oxidación y reducción por el método del ión-electrón y ajusta tanto la reacción iónica como la molecular.

b) Calcula los gramos de yoduro de potasio necesarios para que reaccionen con 120 mL de disolución de permanganato de potasio 0,67 M.

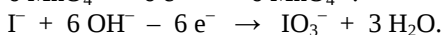
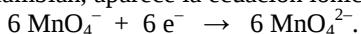
DATOS: $A_r(\text{I}) = 129 \text{ u}$; $A_r(\text{K}) = 39 \text{ u}$.

Solución:

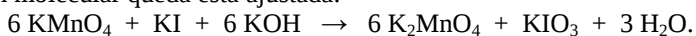
a) Las semirreacciones de oxido-reducción que tienen lugar son:



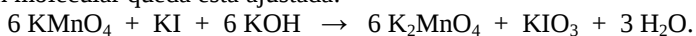
Multiplicando la semirreacción de reducción por 6 y sumándolas para eliminar los electrones que se intercambian, aparece la ecuación iónica ajustada:



Sumando estas dos ecuaciones se obtiene la ecuación iónica ajustada:



Y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular queda esta ajustada:



b) Los moles de permanganato de potasio contenidos en el volumen que se utiliza son:

$n(\text{KMnO}_4) = M \cdot V = 0,67 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,120 \text{ L} = 0,08 \text{ moles}$, y como la estequiometría de la ecuación indica que 6 moles de KMnO_4 reaccionan con uno de KI , los moles de este reactivo a utilizar son la sexta parte, es decir, $n(\text{KI}) = \frac{0,08}{6} = 0,0133 \text{ moles}$, a los que corresponden la masa:

$$0,0133 \text{ moles} \cdot \frac{168 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 2,234 \text{ g}.$$

Resultado: b) 2,234 g.

Tu Profe al Rescate