

OPCIÓN A

CUESTIÓN 2.- Justifica si el pH de las siguientes disoluciones es ácido, básico o neutro:

a) Cloruro de amonio 0,1 M.

b) Acetato de sodio 0,1 M.

c) 50 mL de ácido clorhídrico 0,2 M + 200 mL de hidróxido de sodio 0,05 M.

d) Hidróxido de bario 0,1 M.

DATOS: K_a (ácido acético) = $1,8 \cdot 10^{-5}$; K_b (amoníaco) = $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Solución:

a) La sal, NH_4Cl , completamente disociada esta formada por una base débil, NH_3 , y un ácido fuerte, HCl . El anión Cl^- , base conjugada muy débil no sufre hidrólisis, mientras que el catión NH_4^+ , ácido conjugado fuerte sufre hidrólisis, como aparece en el equilibrio: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$.

Al crecer la concentración de iones oxonios, H_3O^+ , la disolución disminuye su pH y aumenta su carácter ácido, es decir, su $\text{pH} < 7$.

b) CH_3COONa . En esta sal es el anión acetato, base conjugada fuerte del ácido débil acético, el que sufre hidrólisis según el equilibrio: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$, que por incrementar la concentración de iones hidróxidos aumenta el pH de la disolución haciéndola básica, es decir, el $\text{pH} > 7$.

c) Los moles de ácido y base contenidos en cada disolución son:

$n(\text{HCl}) = M \cdot V = 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,01 \text{ moles}$;

$n[\text{Na}(\text{OH})] = M' \cdot V' = 0,05 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,2 \text{ L} = 0,01 \text{ moles}$.

La ecuación correspondiente a la reacción de neutralización es: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, en la que la su estequiometría indica que un mol de ácido reacciona con un mol de base, y como el número de moles de cada sustancia es el mismo, la disolución resultante es neutra, es decir, su $\text{pH} = 7$.

d) Es una base fuerte completamente ionizada en disolución: $\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2 \text{OH}^-$, y la concentración de iones hidróxidos proporciona a la disolución un carácter básico, es decir, su $\text{pH} > 7$.

PROBLEMA 1.- En un reactor químico a 182 °C y 1 atm de presión el SbCl_5 está disociado en un 29,2% según la reacción: $\text{SbCl}_5(\text{g}) \leftrightarrow \text{SbCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$.

a) Calcula las presiones parciales de cada gas en el equilibrio.

b) Calcula las constantes de equilibrio K_p y K_c .

c) Justifica si se modifica el equilibrio al realizar la reacción a la misma temperatura y a una presión menor de 1 atm.

d) Indica si se modifica el equilibrio al añadir un catalizador. Justifica la respuesta.

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

Solución:

a) Considerando n moles iniciales de SbCl_5 , al disociarse el 29,2 % quedaran sin disociar la $n \cdot (1 - 0,292)$ moles y se formarán $0,292 \cdot n$ moles de SbCl_3 y $0,292 \cdot n$ moles de Cl_2 ; es decir, los moles iniciales y en el equilibrio de cada especie son:

	$\text{SbCl}_5(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{SbCl}_3(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Moles iniciales:	n		0		0
Moles en el equilibrio	$n \cdot (1 - 0,292)$		$n \cdot 0,292$		$0,292 \cdot n$

Las fracciones molares de cada especie en el equilibrio, siendo los moles totales $n \cdot (1 + 0,292)$,

son: $\chi_{\text{SbCl}_5} = \frac{n \cdot (1 - 0,292)}{n \cdot (1 + 0,292)} = \frac{0,708}{1,292} = 0,548$; $\chi_{\text{SbCl}_3} = \chi_{\text{Cl}_2} = \frac{0,292}{1,292} = 0,226$; y sus correspondientes

presiones parciales son: $P(\text{SbCl}_5) = \chi_{\text{SbCl}_5} \cdot P_t = 0,548 \cdot 1 = 0,548 \text{ atm}$;

$P(\text{SbCl}_3) = P(\text{Cl}_2) = \chi_{\text{SbCl}_3} \cdot P_t = 0,226 \cdot 1 = 0,226 \text{ atm}$.

b) Sustituyendo las presiones parciales obtenidas en el apartado anterior a la expresión de la constante de equilibrio K_p se obtiene el valor:

$$K_p = \frac{P(\text{SbCl}_3) \cdot P(\text{Cl}_2)}{P(\text{SbCl}_5)} = \frac{0,226 \text{ atm} \cdot 0,226 \text{ atm}}{0,548 \text{ atm}} = 0,093 \text{ atm}.$$

De la relación entre K_p y K_c se obtiene el valor de K_c :

$$K_c = \frac{K_p}{(R \cdot T)^{\Delta n}} \text{ y como } \Delta n = 2 - 1 = 1, K_c = \frac{0,093 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 455 \text{ K}} = 2,49 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

c) Al disminuir la presión aumenta el volumen (ley de Boyle-Mariotte $P \cdot V = P' \cdot V'$), por lo que el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se produce un incremento en el número de moles, hacia la derecha (2 moles frente a 1).

d) La adición de un catalizador no modifica el equilibrio, pues su función es la de alterar la energía de activación de la reacción, y ello solo afecta a la velocidad de reacción, aumentándola si es positivo o disminuyéndola si es negativo.

Resultado: a) $P(\text{SbCl}_5) = 0,55 \text{ atm}$; $P(\text{SbCl}_3) = P(\text{Cl}_2) = 0,22 \text{ atm}$; b) $K_p = 0,093$; $K_c = 2,49 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

PROBLEMA 2.- El estaño metálico es oxidado por el ácido nítrico a óxido de estaño (IV) obteniéndose además óxido de nitrógeno (IV) y agua.

a) Escribe y ajusta las semirreacciones de oxidación y reducción que tienen lugar.

b) Escribe la reacción iónica y la molecular global ajustadas por el método del ion electrón.

c) Calcula la masa obtenida de óxido de estaño (IV) si se hace reaccionar 100 g de estaño de riqueza 70% en masa, sabiendo que el rendimiento de la reacción es del 90%.

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $A_r(\text{O}) = 16,0 \text{ u}$; $A_r(\text{Sn}) = 118,7 \text{ u}$.

Solución:

a) La ecuación correspondiente a la reacción es: $\text{Sn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen en el proceso son:

Semirreacción de oxidación: $\text{Sn} + 2 \text{H}_2\text{O} - 4 \text{e}^- \rightarrow \text{SnO}_2 + 4 \text{H}^+$;

Semirreacción de reducción: $\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

b) Multiplicando la semirreacción de reducción por 4 y sumándolas para eliminar los electrones, se obtiene la ecuación iónica ajustada:

$\text{Sn} + 2 \text{H}_2\text{O} - 4 \text{e}^- \rightarrow \text{SnO}_2 + 4 \text{H}^+$;

$4 \text{NO}_3^- + 8 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{NO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$.

$\text{Sn} + 4 \text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{SnO}_2 + 4 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, y llevando los coeficientes de la ecuación iónica a la molecular, queda ajustada la ecuación: $\text{Sn} + 4 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{SnO}_2 + 4 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

c) La estequiometría de la reacción dice que un mol de estaño produce un mol de óxido de estaño, luego, determinando los moles de Sn de que se parte se conocen los de SnO_2 que se obtienen.

Moles de Sn: $n = \frac{\text{gr muestra}}{\text{masa molar}} = \frac{100 \text{ g}}{118,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,84 \text{ moles impuros de Sn}$, a los que aplicando

el grado de riqueza, reobtienen los gramos puros de Sn: $0,84 \text{ moles impuros} \cdot \frac{70 \text{ moles Sn}}{100 \text{ gr muestra}} = 0,588$

moles, que han de ser los moles de óxido de estaño que se obtengan si el rendimiento de la reacción es del 100 %, pero como el rendimiento es del 90%, los moles reales que se obtiene de SnO_2 son:

Moles muestra obtenidos de SnO_2 · rendimiento = $0,588 \text{ moles} \cdot 0,9 = 0,5292 \text{ moles puros de SnO}_2$, a los que corresponden la masa: $\text{masa SnO}_2 = \text{moles} \cdot \text{masa molar} = 0,5292 \text{ moles} \cdot 150,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 79,75 \text{ g de SnO}_2$

Resultado: c) 79,75 g SnO_2 .

OPCIÓN B

CUESTIÓN 3.- Se forma una pila galvánica con un electrodo de hierro y otro de plata. Teniendo en cuenta los potenciales de reducción estándar que se adjuntan:

a) Escribe las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo de la pila galvánica e indique el sentido del movimiento de los iones metálicos de las disoluciones con respecto a los electrodos metálicos.

b) Calcula el potencial de la pila formada.

c) Dibuja un esquema de la pila indicando sus componentes.

d) Razona qué ocurriría si introdujéramos una cuchara de plata en una disolución de Fe^{2+} .

DATOS. $E^\circ (\text{V})$: $\text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,80$; $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44$.

Solución:

a) De los potenciales estándar de reducción se deduce que la especie con menor valor del potencial se oxidará en el ánodo (Fe^{2+}/Fe), mientras que la especie con mayor potencial de reducción (Ag^+/Ag) es la que se reduce en el cátodo.

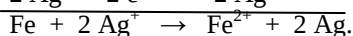
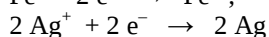
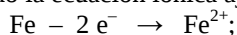
Los electrones perdidos por el hierro son captados por la plata iónica.

Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:

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

Cátodo.- Semirreacción de reducción: $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

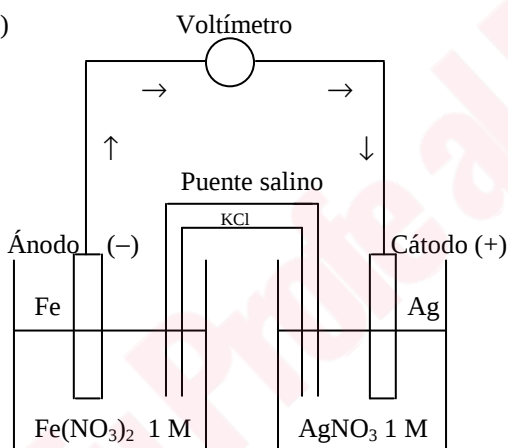
Multiplicando la semirreacción catódica por 2, se igualan los electrones y al sumarlas se anulan, quedando la ecuación iónica ajustada:



b) El potencial de la pila se determina con la expresión:

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,80 - (-0,44) = 1,24 \text{ V}.$$

c)



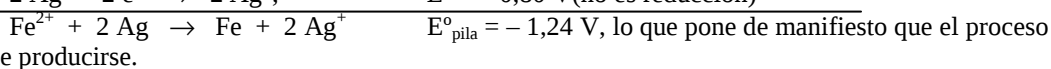
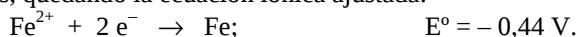
Ánodo- $\text{Fe}(\text{s}) | \text{Fe}^{2+}(\text{ac}) 1 \text{ M} || \text{Ag}^+(\text{ac}) 1 \text{ M} | \text{Ag}(\text{s})$ Cátodo +

d) La propuesta indica que es la cuchara de plata la que se introduce en una disolución de Fe^{2+} . En este supuesto es la cuchara la que se oxidaría formando los iones Ag^+ , mientras que los de hierro se depositarían sobre la cuchara. El que esto sea o no cierto se comprueba determinando el potencial del proceso, y si es positivo tiene lugar, y si es negativo es imposible que ocurra.

Semirreacción de reducción: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$; $E^\circ = -0,44 \text{ V}$.

Semirreacción de oxidación: $\text{Ag} - 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^+$; $E^\circ = -0,80 \text{ V}$ (no es reducción)

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 2, se igualan los electrones y se anulan al sumarlas, quedando la ecuación iónica ajustada:



PROBLEMA 1.- La constante de solubilidad del dicloruro de plomo es $1,6 \cdot 10^{-5}$.

a) Formula el equilibrio de solubilidad del dicloruro de plomo en agua.

b) Determina la solubilidad del dicloruro de plomo en agua en molaridad y $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

c) Justifica cómo afecta a la solubilidad del dicloruro de plomo la adición de cloruro de potasio.
 DATOS. $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $A_r(\text{Pb}) = 207,2 \text{ u}$.

Solución:

a) El equilibrio de ionización de la sal es: $\text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$.

b) De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la sal en disolución es $S \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$, la solubilidad de los iones Pb^{2+} es S , y la de los iones Cl^- es $2 \cdot S$.

Del producto de solubilidad: $K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3$, sustituyendo las variables conocidas por sus valores, despejando S y operando:

$$1,6 \cdot 10^{-5} = 4 \cdot S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{4}} = \sqrt[3]{4 \cdot 10^{-6}} = 1,587 \cdot 10^{-2} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ que expresada en g} \cdot$$

$$\text{L}^{-1} \text{ es: } 1,587 \cdot 10^{-2} \frac{\text{moles}}{\text{L}} \cdot \frac{278,2 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 4,415 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

c) Al añadir al equilibrio de solubilidad de la sustancia volúmenes de otra disolución de KCl, sal soluble en agua, la concentración de los iones Cl^- en la nueva disolución que se forma es la suma de la procedente de la solubilidad del PbCl_2 más la añadida, y como la concentración del ión cloruro procedente de la solubilidad del compuesto poco soluble es muchísimo inferior a la que se ha añadido de disolución de KCl, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda, es decir, hacia la formación de producto insoluble disminuyendo su solubilidad. Esto es el efecto del ión común.

Resultado: b) $S = 1,587 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $S = 4,415 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

PROBLEMA 2.- Se quiere preparar 500 mL de disolución acuosa de amoníaco 0,1 M a partir de 1 L de amoníaco comercial de 25% de riqueza en masa con una densidad del $0,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

a) Determina el volumen de amoníaco comercial necesario para preparar dicha disolución.
 b) Calcula el pH de la disolución de 500 mL de amoníaco 0,1 M inicial.
 c) Justifica con las reacciones adecuadas el pH resultante (ácido, básico o neutro) al añadir 250 mL de ácido clorhídrico 0,2 M a la disolución de 500 mL de amoníaco 0,1 M. Considera volúmenes aditivos.
 DATOS: $K_b(\text{amoníaco}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$.

Solución:

a) 1 L de la disolución de partida de amoníaco tiene una concentración molar:

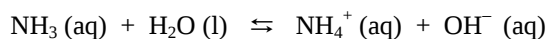
$$0,9 \frac{\text{g disolución}}{\text{cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{25 \text{ g NH}_3}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17 \text{ g NH}_3} = 13,23 \text{ M}.$$

Los moles contenidos en los 500 mL de esta disolución 0,1 M son:

$n(\text{NH}_3) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,5 \text{ L} = 0,05 \text{ moles}$, que son los que han de tomarse de la disolución de partida. Luego, estos moles se encuentran disueltos en el volumen de disolución de partida:

$$0,05 \text{ moles} = M \cdot V \text{ de donde } V = \frac{\text{moles}}{\text{Molaridad}} = \frac{0,05 \text{ moles}}{13,23 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 3,78 \text{ mL de disolución}$$

b) Para calcular el pH hay que conocer la concentración de iones OH^- . Llamando “x” a la concentración de base que se disocia, las concentraciones en el equilibrio de las distintas especies que lo forman son:



Concentración en el equilibrio: $0,1 - x$ x x

Sustituidas las concentraciones en la constante básica, K_b , del amoníaco, despreciando x por ser muy inferior en el denominador, sale para el valor de x :

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,1 - x} \Rightarrow x = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,34 \cdot 10^{-3} M.$$

Esta concentración de iones OH^- permite determinar el pOH de la disolución, que restado de 14 proporciona el pH de la misma: $pOH = -\log [OH^-] = -\log 1,34 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 1,34 = 3 - 0,127 = 2,873$, y el pH adquiere el valor: $pH = 14 - pOH = 14 - 2,873 = 11,127$.

c) La reacción de neutralización es $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl + H_2O$ y en ella se aprecia que un mol de base reacciona con un mol de ácido, determinando los moles aportados por cada disolución puede saberse si uno de los reactivos se encuentra por exceso o defecto, y a partir de ahí se podrá saber el carácter ácido, básico o neutro de la disolución final.

Moles de base: $n(NH_3) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,5 L = 0,05 \text{ moles}$;

Moles de ácido: $n'(HCl) = M' \cdot V' = 0,2 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,25 L = 0,05 \text{ moles}$.

Al haber el mismo número de moles de base que de ácido, la reacción es completa, y al haberse formado la sal NH_4Cl , el anión cloruro, Cl^- , es la base conjugada muy débil del ácido fuerte HCl , que no sufre hidrólisis, mientras que el catión NH_4^+ , ácido conjugado fuerte de la base débil NH_3 , sufre hidrólisis según la expresión:

En la disolución de cloruro de amonio, sal completamente ionizada, el anión cloruro, Cl^- es la base conjugada extremadamente débil del ácido HCl , mientras que el ión amonio, NH_4^+ es el ácido conjugado de fuerza media de la base débil NH_3 . De la fortaleza de ambas especies se deduce que el Cl^- no sufre hidrólisis mientras que el NH_4^+ sí la sufre según el equilibrio: $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$, en el que se produce un aumento de la concentración de iones oxonios, H_3O^+ , razón por la que el pH de la disolución es ácida, es decir, su pH es inferior a 7.

Resultado: V = 3,78 mL; b) pH = 11,127; c) pH ácido.