

OPCIÓN A

CUESTIÓN 3.- Un recipiente de 2 L contiene 1,37 moles de FeBr_3 , 2,42 moles de FeBr_2 y 1,34 moles de Br_2 , a una temperatura dada. Sabiendo que para la reacción $2 \text{FeBr}_3 (\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{FeBr}_2 (\text{g}) + \text{Br}_2 (\text{g})$, la constante de equilibrio K_c , a esa temperatura, vale 0,683, responde razonadamente a las siguientes cuestiones:

- ¿Se encuentra el sistema en equilibrio?
- Si no lo está, ¿en qué sentido evolucionará?
- Una vez en equilibrio, ¿qué ocurrirá si se aumenta el volumen del recipiente?

Solución:

a) Para saber si el sistema se encuentra en equilibrio, se calcula el valor del cociente de reacción, Q , y se compara con el valor de K_c . Si $Q < K_c$ o $Q > K_c$, el sistema no se encuentra en equilibrio, y si se encuentra si $Q = K_c$.

La concentración de las especies gaseosas en el equilibrio es: $[\text{FeBr}_2] = \frac{2,42 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 1,21 \text{ M}$;

$[\text{Br}_2] = \frac{1,34 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,67 \text{ M}$, y llevándolas a la expresión del cociente de reacción y operando, teniendo presente que los sólidos no intervienen, se tiene:

$Q = [\text{FeBr}_2]^2 \cdot [\text{Br}_2] = 1,21^2 \cdot 0,67 = 0,98$ que es superior al valor de K_c . Luego, el sistema no se encuentra en equilibrio.

b) Al cumplirse que $Q > K_c$, el sistema consigue el equilibrio disminuyendo la concentración de los productos de reacción para producir el reactivo, es decir, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda.

c) Si aumenta el volumen del recipiente disminuye la concentración de las especies gaseosas, y el sistema soluciona la alteración sufrida, evolucionando en el sentido en el que aparece un mayor número de moles gaseosos, hacia la derecha.

PROBLEMA 1.- Una botella de ácido fluorhídrico, HF, indica en su etiqueta que la concentración del ácido es 2,22 M. Sabiendo que la constante de acidez es $7,2 \cdot 10^{-4}$, determina:

- Las concentraciones de H_3O^+ y OH^- presentes.
- El grado de ionización del ácido y el pH.

Solución:

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



Llevando las concentraciones a la constante ácida, despreciando x frente a 1 y operando, se tiene

el valor de x : $K_c = \frac{[\text{F}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]} \Rightarrow 7,2 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{2,22 - x} \Rightarrow x = \sqrt{7,2 \cdot 10^{-4} \cdot 2,22} = 0,04 \text{ M}$. que también es la concentración de los iones H_3O^+ .

Como en toda disolución ácida o básica se cumple que: $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$, despejando la concentración de iones hidróxidos y operando se tiene: $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{0,04} = 2,56 \cdot 10^{-13} \text{ M}$.

b) La concentración de iones oxonios, H_3O^+ , es el producto de la concentración inicial del ácido por el grado de ionización, es decir, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,22 \cdot \alpha$ de donde $\alpha = \frac{0,04 \text{ M}}{2,22 \text{ M}} = 0,018$ que expresada en tanto por ciento es 1,8 %.

El pH de la disolución es: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,04 = 1,4$.

Resultado: a) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,04 \text{ M}$; $[\text{OH}^-] = 2,56 \cdot 10^{-13} \text{ M}$; b) $\alpha = 1,8 \%$; $\text{pH} = 1,4$.

PROBLEMA 2.- El estaño metálico es oxidado por el ácido nítrico según la reacción:



a) Ajusta las ecuaciones iónica y molecular del proceso por el método del ion-electrón.

b) Calcula los gramos de estaño que reaccionan con 200 mL de disolución de ácido nítrico 2 M, si el rendimiento de la reacción es del 90 %.

DATOS: $A_r(\text{Sn}) = 118,7 \text{ u}$.

Solución:

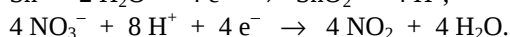
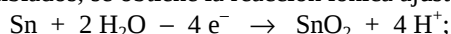
a) La ecuación iónica es: $\text{Sn} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{NO}_2$.

Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen 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: $\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Multiplicando la semirreacción de reducción por 4 y sumándolas para eliminar los electrones intercambiados, se obtiene la reacción iónica ajustada:



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

b) La estequiometría de la reacción indica que un mol de Sn reacciona con 4 moles de HNO_3 , luego, determinando los moles de ácido, se conocen los moles de estaño y de estos su masa:

Moles de ácido: $n(\text{HNO}_3) = M \cdot V = 2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,2 \text{ L} = 0,4 \text{ moles}$, siendo sólo 0,1 mol de estaño el que se consume en la reacción, si esta fuera del 100 % de rendimiento, pero como es del 90 %, se consume $0,1 \cdot 0,9 = 0,09 \text{ moles}$ de Sn, cuya masa es: $0,09 \text{ moles} \cdot \frac{118,7 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 10,68 \text{ g}$ de Sn.

Resultado: b) 10,68 g Sn.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 3.- A partir de los siguientes datos: $K_a(\text{HF}) = 3,6 \cdot 10^{-4}$; $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_a(\text{HCN}) = 4,9 \cdot 10^{-10}$.

a) Indica razonadamente que ácido es más fuerte.

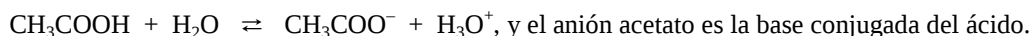
b) Escribe los equilibrios de disociación del CH_3COOH y HCN , indicando, cuáles serán sus bases conjugadas.

c) Deduce el valor de K_b de la base conjugada del HF.

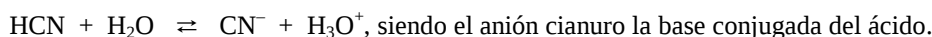
Solución:

a) Hay una relación directa entre la fortaleza de los ácidos y su constante de acidez. Se cumple que a mayor valor de la constante ácida, mayor es la fortaleza del ácido. Luego, como la constante del ácido fluorhídrico, HF, es la de mayor valor, este ácido es el más fuerte.

b) El equilibrio de ionización del ácido acético es:



El equilibrio de ionización del ácido cianhídrico es:



c) Las constantes ácida y básica de un par conjugado se encuentran relacionadas por la expresión del producto iónico de agua, es decir, $K_w = K_a \cdot K_b$, y despejando K_b , sustituyendo valores y operando, se

obtiene su valor: $K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{3,6 \cdot 10^{-4}} = 2,77 \cdot 10^{-11}$.

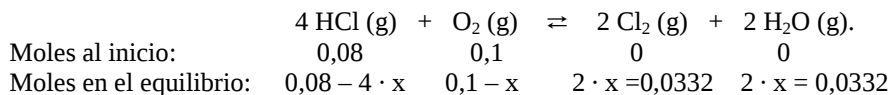
PROBLEMA 1.- La obtención de dicloro mediante el proceso Deacon tiene lugar por medio de la siguiente reacción: $4 \text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Si a 390°C se mezclan 0,08 moles de HCl y 0,1 moles de O_2 se forman, a la presión de 1 atmósfera, $3,32 \cdot 10^{-2}$ moles de Cl_2 . Calcula:

a) El volumen del recipiente que contiene la mezcla.

b) El valor de K_p a esa temperatura.
DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) Llamando x a los moles de ácido que se ionizan, los moles de las distintas especies al inicio y en el equilibrio son:



De la relación de los moles de cloro en el equilibrio se tiene para x: $x = \frac{0,0332}{2} = 0,0166$ moles, siendo los moles de las otras especie en el equilibrio: $\text{HCl} = 0,08 - 4 \cdot 0,0166 = 0,0136$ moles; $\text{O}_2 = 0,1 - 0,0166 = 0,0834$ moles.

Los moles totales en el equilibrio son: $n_t = 0,0136 + 0,0834 + 0,0332 + 0,0332 = 0,1634$ moles, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales, después de despejar el volumen, sustituir las demás variables por sus valores y operar, para obtener el valor del volumen del reactor:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,1634 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 663 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 8,88 \text{ L}$$

b) Las presiones parciales de cada especie en el equilibrio es: $P(\text{HCl}) = \frac{0,0136}{0,1634} \cdot 1 = 0,083 \text{ atm}$;

$$P(\text{O}_2) = \frac{0,0834}{0,1634} \cdot 1 = 0,51 \text{ atm}; \quad P(\text{Cl}_2) = P(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,0332}{0,1634} \cdot 1 = 0,2 \text{ atm}, \text{ que llevadas a la constante}$$

$$\text{de equilibrio } K_p \text{ y operando se obtiene su valor: } K_p = \frac{P(\text{Cl}_2)^2 \cdot P(\text{H}_2\text{O})^2}{P(\text{HCl})^4 \cdot P(\text{O}_2)} = \frac{0,2^4}{0,083^4 \cdot 0,51} = 66,1$$

Resultado: a) 8,88 L; b) $K_p = 66,1$.

PROBLEMA 2.- Se hace pasara través de 1 L de disolución de AgNO_3 0,1 M una corriente de 0,5 A durante 2 horas. Calcula:

a) La masa de plata que se deposita en el cátodo.

b) Los moles de ion plata que quedan en la disolución, una vez finalizada la electrolisis.

Solución:

a) Aplicando la expresión deducida de las leyes de Faraday, se obtiene la masa de Ag depositada en el cátodo: $m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,5 \text{ A} \cdot 7200 \text{ s}}{1 \cdot 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4,03 \text{ g de Ag}.$

b) Los moles de ion plata que quedan en disolución, es la diferencia entre los moles de ion plata al principio, menos los moles de plata que se han depositado en el cátodo.

Los moles depositados en el cátodo son: $n(\text{Ag}) = 4,03 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{108 \text{ g}} = 0,037$ moles, luego los moles de ion plata en disolución son: $0,1 - 0,037 = 0,063$ moles.

Resultado: a) 4,03 g Ag; b) 0,063 moles Ag^+ .