

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Los electrodos de aluminio y cobre de una pila galvánica se encuentran en contacto con una disolución de Al^{3+} y Cu^{2+} en una concentración 1 M.

a) Escribe e identifica las semirreacciones que se producen en el ánodo y en el cátodo.

b) Calcula la fuerza electromotriz de la pila y escribe su notación simplificada.

c) Razona si alguno de los dos metales produciría H_2 (g) al ponerlo en contacto con H_2SO_4 .

DATOS: $E^\circ (\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,67 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$.

Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción que tiene lugar en el ánodo y cátodo de la pila son:

Ánodo: semirreacción de oxidación: $\text{Al} - 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}^{3+}$ $E^\circ = 1,67 \text{ V}$ (oxidación)

Cátodo: semirreacción de reducción: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ $E^\circ = 0,34 \text{ V}$

b) La fuerza electromotriz o potencial de la pila se obtiene sustituyendo valores y operando en la expresión: $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,34 \text{ V} - (-1,67 \text{ V}) = 0,34 \text{ V} + 1,67 \text{ V} = 2,01 \text{ V}$, o sumando las semirreacciones, después de multiplicar la de oxidación por 2, la de reducción por 3, manteniendo igual los potenciales: $E^\circ_{\text{pila}} = 1,67 \text{ V} + 0,34 = 2,01 \text{ V}$.

La notación simplificada de la pila es: $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \text{ 1 M} \parallel \text{Cu}^{2+} \text{ 1 M} \mid \text{Cu}$, en la que el Zn corresponde al ánodo, el Cu al cátodo y la doble barra vertical representa el puente salino que separan los electrodos de la pila.

c) Las semirreacciones de oxido-reducción que se producirían entre los elementos Zn y Cu y los protones del H_2SO_4 son:

$\text{Zn} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ $E^\circ = 1,67 \text{ V}$ (oxidación);

$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ $E^\circ = 0,00 \text{ V}$.

Sumando las semirreacciones se eliminan los electrones, se obtienen la ecuación iónica ajustada y el potencial de la pila:

$\text{Zn} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ $E^\circ = 1,67 \text{ V}$ (oxidación);

$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ $E^\circ = 0,00 \text{ V}$.

$\text{Zn} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$; $E^\circ_{\text{pila}} = 1,67$, que al ser positivo indica la espontaneidad de la reacción, es decir, el Zn se disuelve en el H_2SO_4 .

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

$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ $E^\circ = 0,00 \text{ V}$.

Sumando las semirreacciones se eliminan los electrones, se obtienen la ecuación iónica ajustada y el potencial de la pila:

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

$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ $E^\circ = 0,00 \text{ V}$.

$\text{Cu} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2$; $E^\circ_{\text{pila}} = -0,34 \text{ V}$, que al ser negativo pone de manifiesto que la reacción no es espontánea, es decir, el Cu no se disuelve en el H_2SO_4 .

También se obtiene la fuerza electromotriz o potencial de la pila, directamente, a partir de la expresión: $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,0 \text{ V} - (-1,67 \text{ V}) = 1,67 \text{ V}$, para determinar la solubilidad o no del Zn, o $0,00 \text{ V} - 0,34 \text{ V} = -0,34 \text{ V}$ para la del Cu.

Resultado: b) $E^\circ_{\text{pila}} = 1,67 \text{ V} + 0,34 = 2,01 \text{ V}$.

PROBLEMA 2.- En un reactor de 5 L se introducen inicialmente 0,8 moles de CS_2 y 0,8 moles de H_2 . A 300°C se establece el equilibrio $\text{CS}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{S} (\text{g})$, siendo la concentración de CH_4 $0,025 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$. Calcula:

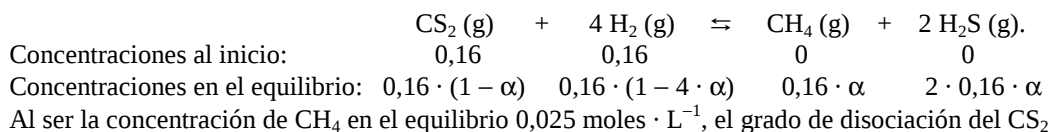
a) La concentración molar de todas las especies en el equilibrio.

b) K_c y K_p a dicha temperatura.

Solución:

a) La concentración de CS_2 y H_2 al inicio de la reacción en el reactor son:

$[CS_2] = [H_2] = \frac{0,8 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,16 \text{ M}$, y la concentración de cada una de las especies al inicio y en el equilibrio, siendo α el grado de disociación, son:



es: $0,025 = 0,16 \cdot \alpha \Rightarrow \alpha = \frac{0,025}{0,16} = 0,156$, que expresado en tanto por ciento es 15,6 %.

La concentración de las distintas especies en el equilibrio son:
 $[CS_2] = 0,16 \cdot (1 - 0,156) = 0,135 \text{ M}$; $[H_2] = 0,16 \cdot (1 - 4 \cdot 0,156) = 0,06 \text{ M}$; $[CH_4] = 0,025 \text{ M}$;
 $[H_2S] = 2 \cdot 0,025 = 0,05 \text{ M}$.

b) Sustituyendo estas concentraciones en la constante de equilibrio K_c :

$$K_c = \frac{[CH_4] \cdot [H_2S]^2}{[CS_2] \cdot [H_2]^4} = \frac{0,025 \text{ M} \cdot 0,05^2 \text{ M}^2}{0,135 \text{ M} \cdot 0,06^4 \text{ M}^4} = 35,72 \text{ M}^{-2}.$$

De la relación entre K_p y K_c , siendo $\Delta n = 3 - 5 = -2$, se determina el valor de K_p :
 $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 35,72 \text{ moles}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 573 \text{ K})^{-2} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ atm}^2$.

Resultado: a) $[CS_2] = 0,135 \text{ M}$; $[H_2] = 0,06 \text{ M}$; $[CH_4] = 0,025 \text{ M}$; $[H_2S] = 0,05 \text{ M}$; b) $K_c = 35,72$; $K_p = 1,6 \cdot 10^{-2}$.

PROBLEMA 3.- Se preparan 187 mL de una disolución de ácido clorhídrico (HCl) a partir de 3 mL de un ácido clorhídrico comercial de 37 % de riqueza en masa y densidad $1,184 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. Basanote en las reacciones químicas correspondientes calcula:

a) La concentración de la disolución preparada y su pH.

b) El volumen (mL) de disolución de $Ca(OH)_2$ 0,1 M necesario para neutralizar 10 mL de la disolución final preparada de HCl.

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

Solución:

a) La disolución de partida de amoníaco tiene una concentración molar:

$$1,184 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{37 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 12 \text{ M}.$$

Los moles contenidos en 3 mL de esta disolución son:

$$n(\text{HCl}) = M \cdot V = 12 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,003 \text{ L} = 0,036 \text{ moles}, \text{ que al diluirlos hasta los 187 mL}$$

forma una disolución de concentración: $M = \frac{n(\text{moles})}{V(\text{L})} = \frac{0,036 \text{ moles}}{0,187 \text{ L}} = 0,19 \text{ M}$, por ser el HCl un ácido

muy fuerte se encuentra totalmente disociado, siendo la concentración de los iones H_3O^+ 0,19 M, siendo el pH de la disolución: $\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log 0,19 = 0,72$.

b) Los moles disueltos en los 10 mL de disolución de HCl son:

$$n(\text{HCl}) = M \cdot V = 0,19 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,010 \text{ L} = 0,0019 \text{ moles}.$$

La reacción de neutralización ajustada es: $2 \text{ HCl} + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$, en la que la estequiometría indica que 2 moles de HCl reaccionan con 1 mol de Ca(OH)_2 . Luego, los 0,0019 moles de HCl se neutralizarán con la mitad de sus moles de Ca(OH)_2 , que se encuentren disueltos en el volumen de disolución que se tome, con 0,00095 moles, siendo este volumen de disolución:

$$V = \frac{n \text{ moles}}{M \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = \frac{0,00095 \text{ moles}}{0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,0095 \text{ L} = 9,5 \text{ mL de base}.$$

Resultado: a) $[HCl] = 0,19 \text{ M}$, $\text{pH} = 0,72$; b) $V = 9,5 \text{ mL}$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 4.- a) Según la teoría de Brönsted-Lowry justifica mediante las correspondientes reacciones químicas el carácter ácido, básico o neutro de disoluciones acuosas de HCl y NH₃.

b) Según la teoría de Brönsted-Lowry escribe la reacción que se producirá al disolver etanoato de sodio (CH₃COONa) en agua, así como el carácter ácido, básico o neutro de dicha disolución.

c) Se tienen 3 disoluciones acuosas de las que se conocen: de la primera [OH⁻] = 10⁻⁴ M, de la segunda la [H₃O⁺] = 10⁻⁴ M y de la tercera [OH⁻] = 10⁻⁷ M. Ordénalas justificadamente en función de su acidez.

Solución:

a) Según la teoría de Brönsted y Lowry, ácido es toda especie química capaz de ceder protones y base es toda especie química capaz de aceptar protones.

El HCl, al ceder su protón al agua, según el equilibrio: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Luego, la disolución acuosa del HCl es de carácter ácido, es decir, su pH es inferior a 7. Aumenta la concentración de iones oxonios.

El NH₃, por aceptar un protón del agua, según el equilibrio: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, y hacer mayor la concentración de iones hidróxidos, da a la disolución un carácter básico, es decir, su pH es superior a 7.

b) El etanoato de sodio es una sal que se encuentra totalmente ionizada en agua:

$\text{CH}_3\text{-COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{-COO}^- + \text{Na}^+$. El catión Na⁺ extremadamente débil de la base fuerte Na(OH), no sufre hidrólisis, mientras que el anión CH₃-COO⁻, base conjugada relativamente fuerte del ácido débil CH₃-COOH, reacciona con el agua, se hidroliza, según el equilibrio:

$\text{CH}_3\text{-COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{-COOH} + \text{OH}^-$ que al proporcionar a la disolución un aumento de la concentración de iones hidróxidos le hace adquirir un carácter básico, es decir, pH mayor que 7.

c) La acidez de una disolución se conoce por la concentración de sus iones oxonios, H₃O⁺, o de sus iones hidróxidos, OH⁻. De los datos expuestos se deduce que la disolución más ácida es la de [H₃O⁺] = 10⁻⁴, seguida de la de [OH⁻] = 10⁻⁷ y la más básica la de [OH⁻] = 10⁻⁴. En efecto, para la disolución primera: pH = -log 10⁻⁴ = 4; para la segunda: pH = 14 - log 10⁻⁷ = 7; para la tercera: pH = 14 - log 10⁻⁴ = 10.

Luego, el orden de mayor a menor acidez es el expuesto con anterioridad, es decir:

[H₃O⁺] = 10⁻⁴ > [OH⁻] = 10⁻⁷ > [OH⁻] = 10⁻⁴.

PROBLEMA 1.- Basándote en las reacciones químicas correspondientes:

a) Calcula la solubilidad en agua del ZnCO₃ en mg · mL⁻¹.

b) Justifica si precipitará ZnCO₃ al mezclar 50 mL de Na₂CO₃ 0,01 M con 200 mL de Zn(NO₃)₂ 0,05 M.

DATOS: K_{ps} = 2,2 · 10⁻¹¹; A_r (C) = 12 u; A_r (O) = 16 u; A_r (Zn) = 65,4 u.

Solución:

a) El equilibrio de ionización del compuesto es: $\text{ZnCO}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$.

De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la sal en disolución es S moles · L⁻¹, la solubilidad de los iones Zn²⁺ y CO₃²⁻ es S.

Del producto de solubilidad K_{ps} = [Zn²⁺] · [CO₃²⁻] = S · S = S² ⇒ $S = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{2,2 \cdot 10^{-11}} = 4,69 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.

$4,69 \cdot 10^{-6} \text{ moles de ZnCO}_3 / 1 \text{ L disolución} \cdot 125,4 \text{ g ZnCO}_3 / 1 \text{ mol ZnCO}_3 \cdot 1000 \text{ mg} / 1 \text{ g} = 0,588 \text{ mg} / \text{L}^{-1}$

b) Para conocer las concentraciones de los distintos iones en la disolución que se forma al mezclar ambas disoluciones, se determinan sus moles, se dividen por el volumen total de la nueva disolución y se halla el producto de solubilidad K_{ps} del compuesto. Si el resultado es superior precipita y si es inferior no se producirá precipitación.

Moles de Na₂CO₃: n = M · V = 0,01 moles · L⁻¹ · 0,050 L = 0,0005 moles de CO₃²⁻.

Moles de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$: $n = M \cdot V = 0,05 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,2 \text{ L} = 0,01 \text{ moles de } \text{Zn}^{2+}$.

En el equilibrio de ionización del ZnCO_3 , las las concentraciones de los iones CO_3^{2-} y Zn^{2+} en la nueva disolución son:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{0,0005 \text{ moles}}{0,25 \text{ L}} = 0,002 \text{ M}; \quad [\text{Zn}^{2+}] = \frac{0,01 \text{ moles}}{0,25 \text{ L}} = 0,04 \text{ M}.$$

Sustituyendo las concentraciones en la expresión del producto iónico del ZnCO_3 y operando se tiene: $K_{ps} = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 0,04 \text{ M} \cdot 0,002 \text{ M} = 8 \cdot 10^{-5}$, bastante superior a $2,2 \cdot 10^{-11}$ lo que pone de manifiesto que se produce precipitación.

Resultado: a) $S = 0,588 \text{ mg} / \text{L}^{-1}$; b) Si hay precipitación.

PROBLEMA 2.- Para obtener óxido de aluminio a partir de aluminio metálico se utiliza una disolución de dicromato de potasio en medio ácido.



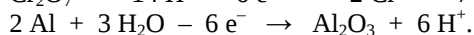
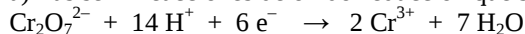
a) Ajusta las reacciones iónica y molecular por el método del ión-electrón.

b) Calcula el volumen de disolución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ de una riqueza del 20% en masa y densidad $1,124 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ que sería necesario para obtener 25 g de Al_2O_3 .

DATOS: $A_r(\text{Cr}) = 52 \text{ u}$; $A_r(\text{K}) = 39 \text{ u}$; $A_r(\text{Al}) = 27 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

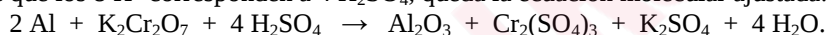
Solución:

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



Sumando las semirreacciones para eliminar los electrones se obtiene la ecuación iónica ajustada:

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2 \text{Al} + 8 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$, y llevando estos coeficientes, teniendo presente que los 8H^+ corresponden a $4 \text{H}_2\text{SO}_4$, queda la ecuación molecular ajustada:



b) La concentración molar de la disolución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ que se utiliza es:

$$1,124 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{20 \text{ g } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{294 \text{ g HCl}} = 0,76 \text{ M}.$$

Los moles que corresponden a los 25 g de Al_2O_3 que se quieren obtener son:

$$n(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{25 \text{ g}}{102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,245 \text{ moles. La estequiometría de la reacción indica que}$$

1 mol de dicromato produce 1 mol de oxido de aluminio (III), lo que pone de manifiesto que el volumen de disolución de dicromato que se emplee ha de tener los mismos moles de Al_2O_3 que se quieren obtener.

Luego, despejando el volumen de la definición de molaridad, sustituyendo valores y operando,

$$\text{se obtiene el valor del volumen a utilizar: } V = \frac{\text{moles}}{\text{Molaridad}} = \frac{0,245 \text{ moles}}{0,76 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,3225 \text{ L} = 322,5 \text{ mL}.$$

Resultado: b) $V = 322,5 \text{ mL}$.