

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Dada la reacción: $H_2S + HNO_3 \rightarrow S + NO + H_2O$.

a) Ajústala por el método del ión-electrón, indicando la especie oxidante y reductora.

b) Calcula la masa de ácido nítrico necesario para obtener 50 g de azufre, si el rendimiento del proceso es del 75 %.

Solución:

a) De la reacción se desprende que el ácido nítrico, HNO_3 , se reduce a NO , mientras que el sulfuro de hidrógeno, H_2S , se oxida a azufre, S . Las semirreacciones de oxido-reducción son:

Semirreacción de oxidación: $S^{2-} - 2 e^- \rightarrow S$;

Semirreacción de reducción: $NO_3^- + 4 H^+ + 3 e^- \rightarrow NO + 2 H_2O$.

Para ajustar los electrones que se intercambian, se multiplica la semirreacción de oxidación por 3 y la de reducción por 2, se suman para eliminarlos y se obtiene la ecuación iónica ajustada:

$3 S^{2-} - 6 e^- \rightarrow 3 S$;

$2 NO_3^- + 8 H^+ + 6 e^- \rightarrow 2 NO + 4 H_2O$

$2 NO_3^- + 3 S^{2-} + 8 H^+ \rightarrow 2 NO + 3 S + 4 H_2O$.

Sustituyendo los coeficientes obtenidos en la ecuación molecular, aparece esta ajustada:

$2 HNO_3 + 3 H_2S \rightarrow 3 S + 2 NO + 4 H_2O$.

b) La estequiometría de la ecuación indica que 2 moles de ácido nítrico producen 3 moles de azufre, luego, determinando los moles de este que se obtienen, se conocen los moles de ácido nítrico que se necesitan, si el rendimiento de la reacción fuera del 100 %, pero al ser del 75 %, a los moles que se obtienen se le aplica el porcentaje indicado y de los que resultan se obtiene la masa de HNO_3 que se necesitan: moles de azufre que se obtienen:

$$n = \frac{a \text{ gramos}}{M(S)} = \frac{50 \text{ g}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,56 \text{ moles.}$$

Los moles de HNO_3 que se necesitan son $2 \cdot \frac{1,56 \text{ moles}}{3} = 1,04$ moles, cuyo 75 % es:

$1,04 \cdot 0,75 = 0,78$ moles. Los moles de HNO_3 son: $0,78 HNO_3 \cdot 0,75 = 0,585$ moles, a los que corresponden la masa $0,585 \text{ moles } HNO_3 \cdot \frac{63 \text{ g } HNO_3}{1 \text{ mol } HNO_3} = 36,86 \text{ g } HNO_3$.

Resultado: b) 36,86 g HNO_3 .

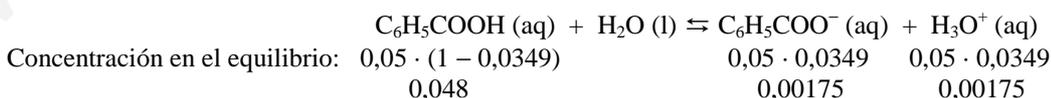
PROBLEMA 2.- Una disolución acuosa de ácido benzoico (C_6H_5-COOH) 0,05 M esta disociada un 3,49%. Calcula:

a) La constante de ionización de dicho ácido.

b) El volumen de agua que hay que añadir a 50 mL de una disolución de ácido clorhídrico 0,01 M para que tenga igual pH que la disolución de ácido benzoico, suponiendo que los volúmenes son aditivos.

Solución:

a) Las concentraciones en el equilibrio de las especies que lo forman son:



Sustituyendo estas concentraciones en la constante ácida, K_a , del ácido y operando sale para K_a el valor:

$$K_a = \frac{[C_6H_5COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{0,00175 \cdot 0,00175}{0,048} = 6,38 \cdot 10^{-5}.$$

b) El HCl es un ácido muy fuerte que en disolución se encuentra totalmente ionizado en iones Cl^- y H_3O^+ , y como la concentración de iones H_3O^+ ha de ser $1,75 \cdot 10^{-3} M$, igual a la del ácido benzoico, los mL de agua que hay que añadir a los 50 mL de ácido, se obtienen calculando el volumen total de la disolución final de HCl y restándole los 50 mL de disolución de HCl utilizados.

Para ello, se calculan los moles de ácido en los 50 mL de disolución 0,01 M de HCl, y de la definición de molaridad se despeja el volumen de disolución final en el que se encuentran disueltos los moles antes obtenidos:

$n(\text{HCl}) = M \cdot V = 0,01 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,0005 \text{ moles}$, que son los que han de estar en el volumen final de la disolución cuya concentración sea $1,75 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; de la definición de molaridad:

$$M = \frac{\text{moles}}{V} \Rightarrow V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,0005 \text{ moles}}{0,00175 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,286 \text{ L} = 286 \text{ mL}, \text{ siendo los mL de agua añadidos:}$$

$$286 \text{ mL} - 50 \text{ mL} = 236 \text{ mL de agua.}$$

Resultado: a) $K_a = 6,38 \cdot 10^{-5}$; b) 236 mL agua.

PROBLEMA 3.- En un recipiente cerrado y vacío de 10 L se ponen en contacto 4,4 g de dióxido de carbono con carbono sólido. Se forma monóxido de carbono y se establece el equilibrio a 850 °C. El valor de K_c para este equilibrio a 850 °C es de 0,153. Calcular:

a) La masa de dióxido de carbono en el equilibrio.

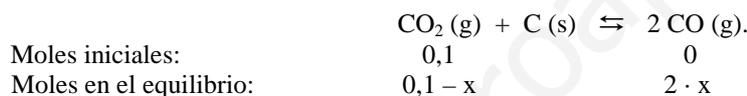
b) La presión parcial del monóxido de carbono en el equilibrio y la presión total en el equilibrio.

Solución:

a) Los moles de CO_2 que se introducen en el recipiente son:

$$n = \frac{\text{gramos}}{M(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})} = \frac{4,4 \text{ g}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,1$$

Llamando "x" a los moles de dióxido que reaccionan con el carbono, los moles de las especies gaseosas al inicio y en el equilibrio son:



La concentración de los gases en el equilibrio es:

$$[\text{CO}_2] = \frac{(0,1 - x) \text{ moles}}{10 \text{ L}} \text{ M}; \quad [\text{CO}] = \frac{2 \cdot x \text{ moles}}{10 \text{ L}} \text{ M}, \text{ que llevadas a la constante de equilibrio } K_c \text{ y}$$

operando, se obtiene el valor de x:

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} \Rightarrow 0,153 = \frac{\left(\frac{2 \cdot x}{10}\right)^2}{\frac{0,1 - x}{10}} = \frac{(2 \cdot x)^2}{10 \cdot (0,1 - x)} \Rightarrow 4x^2 + 1,53x - 0,153 = 0, \text{ que resuelta produce}$$

dos resultados, uno negativo que no se utiliza, y otro de valor $x = 0,0825 \text{ moles}$, siendo los moles de CO_2 en el equilibrio: $n(\text{CO}_2) = 0,1 - 0,0825 = 0,0175 \text{ moles}$, a los que corresponden la masa:

$$0,0175 \text{ moles} \cdot \frac{44 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,77 \text{ g CO}_2.$$

b) Llevando los moles de CO a la ecuación de estado de los gases ideales, después de despejar la presión, sustituir las variables por sus valores y operar, se obtiene el valor de la presión parcial de CO:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{CO}} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,165 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1.123 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 1,52 \text{ atm.}$$

Del mismo modo se obtiene la presión total utilizando los moles totales de gases en el equilibrio:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_t = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,183 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1.123 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 1,68 \text{ atm.}$$

Resultado: a) 0,77 g CO_2 ; b) $P(\text{CO}) = 1,52 \text{ atm}$; $P_t = 1,68 \text{ atm}$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 2.- La ecuación de velocidad para la reacción: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$ es de orden 1 respecto al hidrógeno y de orden 1 respecto al yodo.

a) Escribe la ley de velocidad e indica qué unidades tendrá la constante de velocidad.

b) Justificando debidamente la respuesta, indica cómo variará la velocidad de la reacción:

i. Si manteniendo la temperatura constante, la presión se hace el doble, (debido a una variación del volumen).

ii. Si aumentamos la temperatura.

iii. Si se adiciona un catalizador.

Solución:

a) La ley de velocidad o ecuación de velocidad es la expresión que relaciona la velocidad de una reacción en un momento dado con las concentraciones de los reactivos. La expresión de la velocidad es: $v = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$, y al ser las unidades de la velocidad moles $\cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, despejando la constante de velocidad, sustituyendo valores y operando salen las unidades de la constante:

$$k = \frac{v}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

b) i) Si el reactor en el que se produce la reacción es de volumen variable, un aumento de la presión origina una disminución del volumen, lo que se traduce en un aumento de la concentración de los reactivos y, por ser la velocidad directamente proporcional al producto de las concentraciones, su valor se incrementará. Por aumentar la presión al doble, el volumen se reduce a la mitad y la concentración se incrementa al doble, lo que provoca un aumento de la velocidad de reacción.

ii) Al ser la velocidad de reacción directamente proporcional a la constante de velocidad k , todo factor que influya sobre la constante de velocidad influirá también sobre la velocidad de reacción.

Un análisis sobre la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, pone de manifiesto que la temperatura modifican el valor de k y, por tanto, también el de la velocidad de reacción. En efecto, si incrementa la temperatura, la potencia $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ aumenta su valor y, en consecuencia, aumenta el valor de la velocidad de reacción.

iii) 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 $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, un aumento de la constante de velocidad k y, por tanto, un aumento de la velocidad.

PROBLEMA 1.- La solubilidad del hidróxido de manganeso (II) en agua es de $1,96 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.
Calcula:

a) La constante del producto de solubilidad de dicha sustancia.

b) Calcula el pH de la disolución saturada.

c) Calcula la solubilidad del hidróxido de manganeso (II) en una disolución de hidróxido de sodio $0,1 \text{ M}$.

Solución:

a) La solubilidad del hidróxido de calcio es: $[\text{Mn}(\text{OH})_2] = 1,96 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, ($3,38 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), y como el equilibrio de solubilidad es: $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^{-}(\text{aq})$, resulta que el producto de solubilidad del hidróxido es:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^{-}]^2 = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 3,38 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot (2 \cdot 3,38 \cdot 10^{-5})^2 \text{ M}^2 = 1,54 \cdot 10^{-13} \text{ M}^3.$$

b) Al ser la concentración de $\text{OH}^{-} = 2 \cdot 3,38 \cdot 10^{-5} \text{ M} = 6,76 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, de la relación $[\text{H}_3\text{O}^{+}] \cdot [\text{OH}^{-}] = K_{\text{w}}$ se obtiene la concentración de H_3O^{+} , y de ella el pH de la disolución:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{6,76 \cdot 10^{-5}} = 1,48 \cdot 10^{-10}, \text{ y el pH:}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1,48 \cdot 10^{-10} = 10 - \log 1,48 = 10 - 0,17 = 9,83.$$

b) El hidróxido de sodio, NaOH, es una base fuerte que en disolución se encuentra totalmente ionizada, por lo que la concentración de iones hidróxidos, OH^- , es la de la base, 0,1 M. Si en ella se disuelve el compuesto poco soluble $\text{Mn}(\text{OH})_2$, por efecto del ión común, el anión hidróxido 0,1 M de concentración, el equilibrio de disociación se desplaza hacia la formación del compuesto poco soluble, a la izquierda.

Sustituyendo en la expresión del producto de solubilidad del compuesto poco soluble las nuevas solubilidades, $[\text{Mn}^{2+}]$ y $2 \cdot 0,1\text{S}$ para el anión OH^- y despejando $[\text{Mn}^{2+}]$:

$$K_{ps} = [\text{Mn}^{2+}] \cdot [2 \cdot 0,1]^2 \Rightarrow 1,54 \cdot 10^{-13} = [\text{Mn}^{2+}] \cdot 0,04 \Rightarrow [\text{Mn}^{2+}] = \frac{1,54 \cdot 10^{-13}}{0,04} = 38,5 \cdot 10^{-13} = 3,8 \cdot 10^{-12} \text{ M.}$$

Resultado: a) $K_{ps} = 1,51 \cdot 10^{-13}$; b) $\text{pH} = 9,83$; c) $[\text{Mn}^{2+}] = 3,8 \cdot 10^{-12} \text{ M}$.

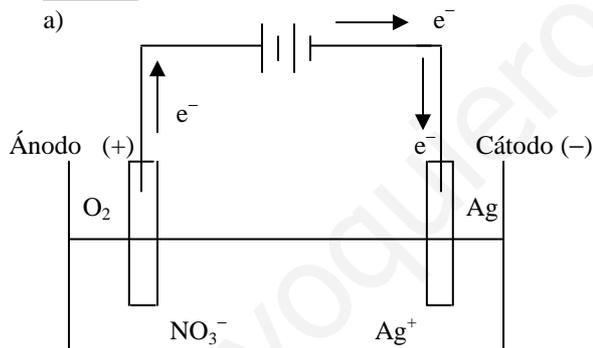
PROBLEMA 2.- Se desea dar un baño de plata a una cuchara. Para ello, se la introduce en una disolución de nitrato de plata (AgNO_3) y se hace pasar una corriente de 0,5 A durante 30 minutos.

a) Realiza un dibujo de la cuba electrolítica.

b) Escribe la reacción que tiene lugar en el cátodo y calcula la masa de plata depositada sobre la cuchara.

c) Si la misma cantidad de electricidad es capaz de depositar 0,612 g de oro sobre el cátodo de una cuba electrolítica que contiene una sal de oro, determina el número de oxidación del oro en la sal.

Solución:



b) La sal se encuentra totalmente disociada en sus iones Ag^+ y NO_3^- , siendo los iones Ag^+ los que se reducen en el electrodo de plata que actúa de cátodo, según la semirreacción:

Cátodo: $\text{Ag}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$, lo que significa, que para que se deposite 1 mol de átomos plata o 1 equivalente grammo de plata, es decir, 108 g se necesita que circule por la disolución 1 mol de electrones o lo que es lo mismo 1 faraday (96500 C).

Aplicando la ecuación más adecuada de las leyes de Faraday, sustituyendo las variables por sus valores y operando, se obtiene la masa de plata depositada:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot 96500} = \frac{108 \text{ g} \cdot 0,5 \text{ A} \cdot 1.800 \text{ s}}{1 \cdot 96500 \text{ C}} = 1 \text{ g de Ag.}$$

c) De la misma expresión anterior, despejando z, número de oxidación del Au, sustituyendo las demás variables por sus valores y operando, se obtiene el valor:

$$z = \frac{M \cdot I \cdot t}{m \cdot 96500} = \frac{197 \text{ g} \cdot 0,5 \text{ A} \cdot 1.800 \text{ s}}{0,612 \text{ g} \cdot 96500 \text{ C}} = 3.$$

Resultado: b) 1 g de Ag; c) número de oxidación = 3.