SI TODOS AYUDAMOS CONSEGUIREMOS UN MUNDO MEJOR.
COLABORA, COMO PUEDAS, CON UNA ONG.

OPCIÓN A

CUESTIÓN 2.- Justifica si cada una de las siguientes afirmaciones es verdadera o falsa:

a) En la reacción $S + O_2 \rightarrow SO_2$, el oxígeno es el reductor.

b) En el HClO el estado de oxidación del Cl es –1.

c) Una pila formada por los pares redox Cu^{2+}/Cu (Eo = 0,34 V) y Ag^{+}/Ag (Eo = 0,80 V) tiene un potencial normal de 0,46 V.

d) A partir de los siguientes potenciales de reducción: $Eo(Fe^{3+}/Fe) = – 0,04$ V; $Eo(Zn^{2+}/Zn) = – 0,76$ V, se deduce que el proceso redox que se produce con esos dos electrodos viene dado por la reacción $2\ Fe^{3+} + 3\ Zn \rightarrow 2\ Fe + 3\ Zn^{2+}$.

Solución:

a) Falsa. El oxígeno se reduce por ceder 2 electrones, luego es el oxidante.

b) Falsa. La suma de los estados de oxidación de cada átomo en el compuesto ha de ser cero, y como el estado de oxidación del átomo de oxígeno es – 2 y el del H + 1, es fácil determinar, para que se cumpla lo expuesto, que el del cloro ha de ser + 1.

c) Verdadera. Es una pila en la que el cobre actúa de ánodo y la plata de cátodo, es decir, que el cobre se oxida y la plata se reduce, siendo el potencial de la pila:

$$E^o_{pila} = E^o_{cátodo} – E^o_{ánodo} = 0,80\ V – 0,34\ V = 0,46\ V.$$

d) Verdadera. Para que una reacción redox se produzca ha de cumplirse que $E^o > 0$. Las semirreacciones de oxido-reducción son:

Semirreacción de reducción (cátodo): $Fe^{3+} + 3\ e^- \rightarrow Fe$

Semirreacción de oxidación (ánodo): $Zn – 2\ e^- \rightarrow Zn^{2+}$

Multiplicando la semirreacción de reducción por 2 y la de oxidación por 3 para igualar los electrones y sumándolas, se obtiene la ecuación iónica global

$$2\ Fe^{3+} + 6\ e^- \rightarrow 2\ Fe$$
$$3\ Zn – 6\ e^- \rightarrow 3\ Zn^{2+}$$
$$2\ Fe^{3+} + 3\ Zn \rightarrow 2\ Fe + 3\ Zn^{2+},$$

siendo el potencial de la pila:

$E^o_{pila} = E^o_{cátodo} – E^o_{ánodo} = – 0,04\ V + 0,76\ V = 0,72\ V > 0$, lo que indica que el proceso redox es correcto.

PROBLEMA 1.- Se prepara una disolución añadiendo 4,88 g de ácido benzoico, C_6H_5COOH, a la cantidad de agua necesaria para obtener 500 mL de disolución. En dicha disolución el ácido está disociado en un 2,8%. Calcula:

a) La constante de acidez del ácido benzoico, expresada como pK_a.

b) El pH de la disolución y la concentración de $OH^–$.

c) La concentración que debe tener una disolución de ácido hipocloroso para que tenga el mismo grado de disociación que la de ácido benzoico del enunciado.

DATOS: pK_a (HClO) = 7,54: A_r (H) = 1 u; A_r (C) = 12 u; A_r (O) = 16 u.

Solución:

M ($C_7H_6O_2$) = 122 g · mol^{-1}.

a) La concentración de la disolución del ácido benzoico preparada es:

$$[C_7H_6O_2] = \frac{moles}{Volumen} = \frac{\frac{4,88\ g}{122\ g \cdot mol^{-1}}}{0,5\ L} = 0,08\ M.$$

El equilibrio de ionización del ácido y la concentración de las distintas especies al inicio y en el equilibrio son:

	C_6H_5COOH	+ H_2O ⇆	$C_6H_5COO^-$	+ H_3O^+
Concentración inicial:	0,08		0	0
Concentración equilibrio:	0,08 · (1 – 0,028)		0,08 · 0,028	0,08 · 0,028

Llevando estos valores a la constante de equilibrio y operando:

$$Ka = \frac{[C_6H_5COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{0{,}08^2 \cdot 0{,}028^2}{0{,}08\cdot(1-0{,}028)} = 6{,}45 \cdot 10^{-5}.$$

$pK_a = -\log K_a = -\log 6{,}45 \cdot 10^{-5} = 5 - \log 6{,}45 = 4{,}2.$

b) La concentración de iones oxonios es: $[H_3O^+] = 0{,}080 \times 0{,}028 = 2{,}24 \cdot 10^{-3}$ M, y el pH de la disolución es: $pH = -\log 2{,}24 \cdot 10^{-3} = 2{,}65$.

La concentración de iones hidróxidos es: $[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O]} = \frac{10^{-14}}{2{,}24\cdot10^{-3}} = 4{,}46 \cdot 10^{-12}$ M.

c) La constante de acidez del ácido hipocloroso es: $K_a = 10^{-pKa} = 10^{-7{,}54} = 10^{0{,}46} \cdot 10^{-8} = 2{,}88 \cdot 10^{-8}$.

Si el grado de disociación es el mismo que el de la disolución de ácido benzoico, sustituyendo valores en la expresión de la constante ácida del hipocloroso y operando, se obtiene la concentración de la disolución C_o del ácido:

$$Ka = \frac{[ClO^-]\cdot[H_3O^+]}{[ClOH]} \Rightarrow 2{,}88\cdot10^{-8} = \frac{C_o{}^2 \cdot 0{,}028^2}{C_o\cdot(1-0{,}028)} \Rightarrow C_o = \frac{2{,}88\cdot10^{-8}\cdot(1-\cdot0{,}028)}{0{,}028^2} = 3{,}57 \cdot 10^{-5} \text{ M}.$$

Resultado: a) $pK_a = 4{,}2$; b) $pH = 2{,}65$; $[OH^-] = 4{,}46 \cdot 10^{-12}$ M; c) $[HClO] = 3{,}57 \cdot 10^{-5}$ M.

PROBLEMA 2.- Para la reacción de descomposición térmica del etano:

C_2H_6 (g) ⇆ C_2H_4 (g) + H_2 (g), la constante de equilibrio K_c, a 900 K, tiene un valor de $7{,}0 \cdot 10^{-4}$. Se introduce etano en un reactor y una vez alcanzado el equilibrio la presión en el interior del mismo es 2 atm.

a) Calcula el grado de disociación y las presiones parciales de cada uno de los componentes en el equilibrio.

b) Explica razonadamente cómo afectará al grado de disociación un aumento de la presión y demuestra si la predicción es acertada realizando los cálculos oportunos cuando la presión duplica su valor.

DATO. R = 0,082 atm · L · mol^{-1} · K^{-1}.

Solución:

a) La constante de equilibrio K_p se obtiene de la relación entre las constantes de equilibrio, es decir, $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 7 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}082 \cdot 900 = 0{,}0516$

Llamando n a los moles de C_2H_6 que se introducen al inicio del proceso, los moles de gases en el equilibrio, siendo α el tanto por uno de C_2H_6 que reacciona, son:

	C_2H_6 (g)	⇆	C_2H_4 (g)	+	H_2 (g)
Moles iniciales:	n		0		0
Moles en el equilibrio:	$n \cdot (1-\alpha)$		$n \cdot \alpha$		$n \cdot \alpha$.

El número total de moles gaseosos en el equilibrio es:

$n_t = n - n \cdot \alpha + 2 \cdot n \cdot \alpha = n \cdot (1 + \alpha)$; las fracciones molares de los gases en el equilibrio son: $\chi_{C_2H_6} = \frac{n\cdot(1-\alpha)}{n\cdot(1+\alpha)} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$; $\chi_{C_2H_4} = \frac{n\cdot\alpha}{n\cdot(1+\alpha)} = \frac{\alpha}{1+\alpha}$; $\chi_{H_2} = \frac{n\cdot\alpha}{n\cdot(1+\alpha)} = \frac{\alpha}{1+\alpha}$; y sus presiones parciales: $P_{C_2H_6} = \chi_{C_2H_6} \cdot P_t = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}\cdot 2\ atm$; $P_{C_2H_4} = \chi_{C_2H_4} \cdot P_t = \frac{\alpha}{1+\alpha}\cdot 2\ atm$;

$P_{H_2} = \chi_{H_2} \cdot P_t = \frac{\alpha}{1+\alpha}\cdot 2\ atm$, que llevadas a la constante de equilibrio, despreciando en el denominador α^2 por ser mucho menor que 1 y operando, se obtiene para α el valor:

$$K_p = \frac{P_{C_2H_4}\cdot P_{H_2}}{P_{C_2H_6}} \Rightarrow 0{,}0516 = \frac{\frac{(\alpha)^2}{(1+\alpha)^2}\cdot 2^2}{\frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)}\cdot 2} = \frac{\alpha^2\cdot 2}{(1+\alpha)\cdot(1-\alpha)} = \frac{2\cdot\alpha^2}{1-\alpha^2} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{0{,}0516}{2}} = 0{,}16$$

La presión parcial de cada componente en el equilibrio es:

www.yoquieroaprobar.es

$$P_{C_2H_6} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}\cdot 2 = \frac{1-0{,}16}{1+0{,}16}\cdot 2 = 1{,}45 \text{ atm}; \quad P_{C_2H_6} = P_{H_2} = \frac{\alpha}{1+\alpha}\cdot 2 = \frac{2\cdot 016}{1{,}16} = 0{,}276 \text{ atm}.$$

b) Un aumento de la presión provoca una disminución del volumen del reactor y, en consecuencia un aumento de la concentración molar de los gases, respondiendo el sistema a esta perturbación haciendo reaccionar moléculas de eteno e hidrógeno para formar etano y disminuir el número de moléculas gaseosas por unidad de volumen. Luego, el sistema se desplaza hacia la izquierda, hacia donde aparece un menor número de moles gaseosos, disminuyendo el grado de ionización.

Si se duplica la presión, procediendo igual que en el apartado anterior, la presión parcial de cada gas en el equilibrio es:

$$P_{C_2H_6} = \chi_{C_2H_6}\cdot P_t = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}\cdot 4\ atm; \quad P_{C_2H_4} = \chi_{C_2H_4}\cdot P_t = \frac{\alpha}{1+\alpha}\cdot 4\ atm; \quad P_{H_2} = \chi_{H_2}\cdot P_t = \frac{\alpha}{1+\alpha}\cdot 4\ atm,$$

que llevadas a la constante de equilibrio, despreciando α^2 en el denominador y operando, se obtiene para α' el valor:

$$K_p = \frac{P_{C_2H_4}\cdot P_{H_2}}{P_{C_2H_6}} \Rightarrow 0{,}0516 = \frac{\frac{(\alpha')^2}{(1+\alpha')^2}\cdot 4^2}{\frac{(1-\alpha')}{(1+\alpha')}\cdot 4} = \frac{\alpha'^2\cdot 4}{(1+\alpha')\cdot(1-\alpha')} = \frac{4\cdot\alpha'^2}{1-\alpha'^2} \Rightarrow \alpha' = \sqrt{\frac{0{,}0516}{4}} = 0{,}113$$

Lo que indica que el grado de disociación disminuye con la presión.

Resultado: a) $\alpha = 0{,}16$; $P_p\ (C_2H_6) = 1{,}45$ atm; $P_p\ (C_2H_4) = P_p\ (H_2) = 0{,}276$ atm; b) Decrece.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 2.- Dada la siguiente reacción sin ajustar:

$K_2Cr_2O_7 + KCl + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + Cl_2 + H_2O + K_2SO_4$,

a) Indica el estado de oxidación del cromo en las dos especies químicas en las que participa, y el estado de oxidación del cloro en las dos especies químicas en las que participa. Indica la especie que se oxida y la que se reduce. Indica la especie reductora y la especie oxidante.

b) Ajusta las semireacciones que tienen lugar y la reacción molecular global.

c) Calcula la cantidad máxima (en moles) de Cl_2 que se puede obtener a partir de 2 moles de KCl.

Solución:

a) En un compuesto, la suma de los números de oxidación de sus átomos es cero, por lo que, el cromo en el compuesto dicromato potásico presenta un numero de oxidación + 6 (Cr = + 6), mientras que en el compuesto sulfato crómico, el número de oxidación del cromo es + 3, (Cr = + 3); el número de oxidación del cloro en el compuesto cloruro potásico es – 1 (Cl = – 1) y en el caso de la molécula de cloro 0, (Cl = 0).

Se deduce de lo expuesto, que la especie que se oxida es el KCl, especie reductora, y la que se reduce es el $K_2Cr_2O_7$, especie oxidante.

b) Las semirreacciones redox son:

Semirreacción reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

Semirreacción oxidación: $2Cl^- - 2\ e^- \rightarrow Cl_2$

Multiplicando la segunda semirreacción por 3 para igualar los electrones intercambiados y sumándolas se obtiene la ecuación iónica ajustada:

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

$6\ Cl^- - 6\ e^- \rightarrow 3\ Cl_2$

$Cr_2O_7^{2-} + 6\ Cl^- + 14H^+ \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 3\ Cl_2 + 7\ H_2O$, y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, queda esta ajustada: $K_2Cr_2O_7 + 6\ KCl + 7\ H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3\ Cl_2 + 4\ K_2SO_4 + 7\ H_2O$.

c) La estequiometría de la reacción indica que 6 moles de KCl produce 3 moles de moles de Cl_2, luego si se parte de 2 moles de KCl, los moles de Cl_2 que se forman son:

www.yoquieroaprobar.es

$$2 \text{ moles KCl} \cdot \frac{3\ moles\ Cl_2}{6\ moles\ KCl} = 1 \text{ mol } Cl_2$$

PROBLEMA 1.- Se tiene 1 L de disolución de hidróxido de sodio cuyo pH es 13.

a) Calcula la cantidad (en gramos) de hidróxido de sodio que se ha utilizado en su preparación.

b) Calcula el volumen de agua que hay que añadir a 1 L de la disolución anterior para que su pH sea 12.

c) Calcula el volumen de ácido clorhídrico 0,5 M que hay que añadir a 1 L de la disolución inicial de hidróxido de sodio para conseguir que el pH final sea 7.

d) Explica cuál será el pH de la disolución formada al diluir la disolución final obtenida en el apartado c) hasta el doble de su volumen inicial.

DATO: A_r (Na) = 23 u; A_r (O) = 16 u; A_r (H) = 1 u.

Solución:

a) Si el pH de la disolución se conoce, la concentración de iones oxonios en la disolución es: $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-13}$ M, por lo que, la concentración de los iones hidróxidos en la disolución es: $[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-13}} = 10^{-1}$ = 0,1 M; que es la concentración de la base, al encontrarse, debido a su fortaleza, totalmente ionizada, por lo que si en 1 L de disolución hay disueltos 0,1 moles, la masa de base que le corresponde es $0{,}1 \text{ mol} \cdot \frac{40\ g}{1\ mol} = 4$ g de NaOH.

b) Al ser el pH = 12, de lo expuesto en el apartado anterior se deduce que: $[OH^-]$ = [NaOH] = 0,01 M, y al mantenerse constante el número de moles de NaOH en la disolución, de la definición de molaridad se determina el volumen de la misma:

$$M = \frac{moles}{V} \Rightarrow V = \frac{moles}{M} = \frac{0{,}1\ moles}{0{,}01\ moles \cdot L^{-1}} = 10 \text{ L}$$

, de donde se deduce que al litro inicial de disolución se le ha añadido 9 L de agua.

c) Se produce una reacción de neutralización en la que 1 mol de ácido reacciona con un mol de base, por lo que, conociendo los moles de base en la disolución, también se conocen los moles de ácido a utilizar, y de ellos se determina el volumen de disolución ácida necesarios. Los moles de base son 0,1, que son los moles que hay que utilizar de ácido para que la neutralización sea completa y el pH sea 7.

De la definición de molaridad se determina el volumen de disolución del ácido a emplear:

$$M = \frac{moles}{V} \Rightarrow V = \frac{moles}{M} = \frac{0{,}1\ moles}{0{,}5\ moles \cdot L^{-1}} = 0{,}2 \text{ L}.$$

d) Al haberse formado en la reacción la sal NaCl, totalmente ionizada, y ser los iones Na^+ y Cl^- el ácido y base conjugados extremadamente débiles, de la base y ácido muy fuertes utilizados en la reacción, no se hidrolizan, el pH de la disolución no se modificará del valor 7 al diluir

Resultado: a) 4 g NaOH; b) 9 L agua; c) 0,2 L HCl.

PROBLEMA 2.- Se introduce una cierta cantidad de cloruro de amonio sólido en un reactor de 300 mL. Cuando se calienta a 500 K, se alcanza el equilibrio NH_4Cl (s) ⇆ HCl (g) + NH_3 (g) y la presión total en el interior del recipiente es 16,4 atm. Determina:

a) Los valores de K_c y K_p de esta reacción a 500 K.

b) La variación de entalpía de la reacción del enunciado.

c) Justifica si la reacción será espontánea a temperaturas altas o bajas.

DATOS: ΔH_f^o en kJ · mol^{-1}: NH_4Cl (s) = – 314,6; HCl (g) = – 92,3; NH_3 (g) = – 45,9;
R = 0,082 atm · L · mol^{-1} · K^{-1}.

Solución:

a) Si la presión en el interior del reactor es 16,4 atm y en el equilibrio hay el mismo número de moles de cada uno de los dos gases en que se descompone el NH_4Cl, se deduce que cada uno de los gases

www.yoquieroaprobar.es

presenta una presión la mitad de la total, es decir, P_p (HCl) = P_p (NH_4) = 8,2 atm, siendo la constante K_p del equilibrio:

$K_p = P_p$ (HCl) · P_p (NH_3) = $8,2^2 = 67,24$.

De la relación entre las constantes de equilibrio se obtiene el valor de K_c

$K_c = K_p\ (RT)^{-\Delta n}$, donde Δn = suma de moles gaseosos de los productos – suma de moles gaseosos de los reactivos = 2. Luego, $K_c = \dfrac{K_p}{(R \cdot T)^2} = \dfrac{67,24}{(0,082 \cdot 500)^2} = 0,04$.

b) La variación entálpica de la reacción se obtiene de la expresión:

$\Delta H_r = \Delta H_f^o$ $_{productos} - \Delta H_f^o$ $_{reactivos} = \Delta H_f^o$ [HCl (g)] + ΔH_f^o [NH_3 (g)] − ΔH_f^o [NH_4Cl (s)] = – 92,3 kJ · mol^{-1} – 45,9 kJ · mol^{-1} + 314,6 kJ · mol^{-1} = 176,4 kJ · mol^{-1}.

c) La espontaneidad de una reacción viene determinada por el valor negativo de su energía libre de Gibbs, $\Delta G < 0$, que se obtiene de la expresión: $\Delta G = \Delta H_r - T \cdot \Delta S_r$. Al ser $\Delta H_r > 0$ y $\Delta S_r > 0$ (en la reacción se produce un incremento en el número de moles gaseosos), ΔG_r será negativo, y la reacción espontánea, solo a temperaturas elevadas por cumplirse que $T \cdot \Delta S_r . < T \cdot \Delta S_r$.

Resultado: a) K_c = 0,04; K_p = 67,24; b) ΔH_r = 176,4 kJ · mol^{-1}.

www.yoquieroaprobar.es