

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- El metal cinc reacciona con nitrato potásico en presencia de ácido sulfúrico, dando sulfuro de amonio, sulfato de potasio, sulfato de cinc y agua, según la reacción no ajustada:

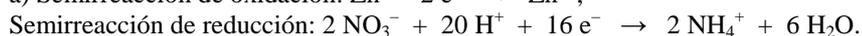


a) Escribe la reacción redox debidamente ajustada e indica qué especie actúa como oxidante y cuál como reductora.

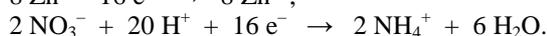
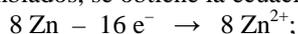
b) Calcula los gramos de cinc que reaccionarán con 45,5 g de nitrato potásico.

DATOS: $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{K}) = 39,1 \text{ u}$; $A_r(\text{Zn}) = 65,4 \text{ u}$.

Solución:



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 8 y sumando ambas para eliminar los electrones intercambiados, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



$$8 \text{Zn} + 2 \text{NO}_3^- + 20 \text{H}^+ \rightarrow 8 \text{Zn}^{2+} + 2 \text{NH}_4^+ + 6 \text{H}_2\text{O},$$
 y llevando estos valores, teniendo presente que los 20H^+ corresponden a $10 \text{H}_2\text{SO}_4$, a la ecuación molecular, queda ésta ajustada:



El Zn es el agente reductor, oxidándose a Zn^{2+} , y el KNO_3 es el agente oxidante, reduciéndose a NH_4^+ .

b) Los moles de nitrato son: $n(\text{KNO}_3) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{45,5 \text{ g}}{101,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,45 \text{ moles}.$

Al ser la estequiometría de la reacción 8 moles de cinc con 2 moles de nitrato, multiplicando los moles de nitrato por la relación estequiométrica se obtienen los moles de cinc necesarios de los que se obtienen la masa.

$$0,45 \text{ moles KNO}_3 \cdot \frac{8 \text{ moles Zn}}{2 \text{ moles KNO}_3} \cdot \frac{65,4 \text{ g Zn}}{1 \text{ mol Zn}} = 117,72 \text{ g Zn}.$$

Resultado: b) 117,72 g Zn.

CUESTIÓN 2.- A cierta temperatura el hidrogenocarbonato de sodio, NaHCO_3 , se descompone parcialmente según el equilibrio: $2 \text{NaHCO}_3 \text{ (s)} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O (g)}$ $\Delta H = 135 \text{ kJ}$.

Explica, razonadamente, el efecto que, sobre los moles de Na_2CO_3 , formado tendrá:

a) Reducir el volumen del recipiente manteniendo constante la temperatura.

b) Extraer del recipiente una parte de los gases producidos ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$).

c) Elevar la temperatura de la mezcla en equilibrio manteniendo constante la presión.

d) Adicionar más NaHCO_3 a la mezcla en equilibrio.

Solución:

a) La reducción del volumen del reactor produce un incremento en la concentración molar de los gases, aumento del número de moléculas por unidad de volumen, y ésta perturbación del equilibrio hace que el sistema lo restablezca provocando la reacción entre moléculas gaseosas para disminuir su número por unidad de volumen. El sistema se desplaza hacia la izquierda, disminuyendo los moles de Na_2CO_3 .

También se explica admitiendo que la reducción del volumen provoca un incremento de la presión, por lo que, el sistema restablece el equilibrio alterado desplazándolo en el sentido donde hay un menor número de moles gaseosos, hacia la izquierda. Hace disminuir los moles de Na_2CO_3 .

b) La extracción de parte de los gases producidos disminuye la concentración molar de ambos, por lo que el sistema, para restablecer el equilibrio, incrementa la descomposición de hidrogenocarbonato de sodio para formar más cantidad de gases para restituir su concentración molar, es decir, el equilibrio se desplaza hacia la derecha incrementando la formación de Na_2CO_3 .

c) Si se aumenta la temperatura se suministra calor al sistema, el cuál tiende a absorberlo para así restablecer el equilibrio alterado. Ello implica que la reacción se produzca en su sentido endotérmico, en el de favorecer la formación de Na_2CO_3 , hacia la derecha.

d) La adición de un sólido al equilibrio no lo altera, pues su concentración, al no depender de la cantidad de sólido sino de la densidad, se mantiene constante y no influye sobre los moles de Na_2CO_3 que se forman.

PROBLEMA 2.- La aspirina es un analgésico utilizado en el tratamiento del dolor y la fiebre. Su principio activo, el ácido acetilsalicílico, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$, es un ácido monoprótico, HA, con una constante de acidez $K_a = 3,24 \cdot 10^{-4}$. Calcula:

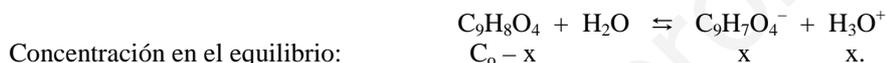
a) El volumen de la disolución que contiene disuelto un comprimido de 0,5 g de ácido acetilsalicílico si su pH resulta ser 3,0.

b) ¿Cuál será el pH de la disolución obtenida al disolver otro comprimido de 500 mg en agua si se obtuvieron 200 mL de disolución?

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$.

Solución:

a) El equilibrio de ionización de la aspirina es: $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$, y siendo C_o la concentración inicial del ácido, y x la concentración molar en que se ioniza, la concentración molar de las distintas especies en el equilibrio es:



Concentración en el equilibrio:

Si el pH de la disolución es 3,0 ello indica que la concentración de iones oxonios es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} \text{ M}$, que es también la de acetilsalicilato, $[\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-] = 10^{-3} \text{ M}$, mientras que la del ácido acetilsalicílico es $C_o - 10^{-3}$, y llevando estas concentraciones a la constante de acidez se tiene:

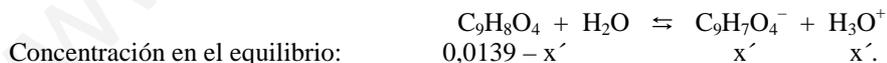
$$K_a = \frac{[\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4]} \Rightarrow 3,24 \cdot 10^{-4} = \frac{(10^{-3})^2}{C_o - 10^{-3}} \Rightarrow C_o = \frac{(10^{-3})^2 + 3,24 \cdot 10^{-7}}{3,24 \cdot 10^{-4}} = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Los moles de ácido contenidos en el comprimido son:

$$n(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{0,5 \text{ g}}{180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,78 \cdot 10^{-3} \text{ moles, que han de encontrarse disueltos en el}$$

$$\text{volumen de disolución: } V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{2,78 \cdot 10^{-3} \text{ moles}}{4,1 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,6775 \text{ L} = 677,5 \text{ mL}.$$

b) Si se disuelve un comprimido de 500 mg hasta un volumen de 0,2 L, la concentración molar de la nueva disolución es: $M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{2,78 \cdot 10^{-3} \text{ moles}}{0,2 \text{ L}} = 0,0139 \text{ M}$, y si es x' la concentración en la que se ioniza el ácido, la concentración de las distintas especies en el equilibrio es:



Llevando estas concentraciones a la constante de acidez se tiene:

$$K_a = \frac{[\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4]} \Rightarrow 3,24 \cdot 10^{-4} = \frac{x'^2}{0,0139 - x'} \Rightarrow x'^2 + 3,24 \cdot 10^{-4} \cdot x' - 3,24 \cdot 0,0139 \cdot 10^{-4} = 0 \text{ que}$$

resuelta proporciona dos soluciones; una negativa que carece de sentido y otra de valor $x' = 1,97 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ que es la solución correcta. Luego, el pH de la nueva disolución es: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1,97 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 1,97 = 3 - 0,29 = 2,71$.

Resultado: a) V = 677,5 mL; b) pH = 2,71.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- El ácido fluorhídrico, HF (ac), es capaz de disolver al vidrio, formado mayoritariamente por dióxido de silicio, SiO_2 (s) de acuerdo con la reacción no ajustada:

$\text{SiO}_2 (\text{s}) + \text{HF} (\text{ac}) \rightarrow \text{SiF}_4 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$. A 150 mL de una disolución 0,125 M de HF (ac) se le añaden 1,05 g de $\text{SiO}_2 (\text{s})$ puro.

a) Ajusta la reacción anterior y calcula los gramos de cada uno de los dos reactivos que quedan sin reaccionar.

b) ¿Cuántos gramos de SiF_4 se habrán obtenido?

DATOS: $A_r(\text{F}) = 19 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{Si}) = 28,1 \text{ u}$.

Solución:

a) La reacción ajustada es: $\text{SiO}_2 (\text{s}) + 4 \text{HF} (\text{ac}) \rightarrow \text{SiF}_4 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$.

Los moles de cada uno de los reactivos son: $n(\text{SiO}_2) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{1,05 \text{ g}}{60,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0175$

moles; $n(\text{HF}) = M \cdot V = 0,125 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,150 \text{ L} = 0,0188 \text{ moles}$.

La estequiometría de la reacción indica que 1 mol de SiO_2 reacciona con 4 moles de HF, lo que pone de manifiesto que el reactivo HF es el limitante, consumiéndose todo él y gastando de SiO_2 0,0047 moles, la cuarta parte de los moles de HF, quedando sin reaccionar $0,0175 - 0,0047 = 0,0128$ moles, a los que corresponden la masa $0,0128 \text{ moles} \cdot 60,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,77 \text{ g}$.

b) La estequiometría de la reacción indica que 4 moles de HF producen 1 mol de SiF_4 , lo que indica que se forman la cuarta parte de los moles de HF, es decir, 0,0047 moles a los que corresponden la masa $0,0047 \text{ moles} \cdot 104,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,49 \text{ g}$.

Resultado: a) = 0,77 g de SiO_2 ; b) 0,49 g SiF_4 .

CUESTIÓN 2.- Se dispone de disoluciones 0,05 M de los siguientes compuestos: KCN, NaNO_2 , NH_4Cl y KOH. Responde a las siguientes cuestiones:

a) Explica, razonadamente, si cada una de las anteriores disoluciones será, ácida, básica o neutra.

b) Explica, justificando la respuesta, si la disolución resultante de mezclar 50 mL de la disolución de NH_4Cl y 50 mL de la disolución de KOH, será ácida, básica o neutra.

c) ¿Qué efecto producirá en el pH de una disolución de NH_4Cl la adición de una pequeña cantidad de amoníaco?

Solución:

a) Las sustancias propuestas se encuentran ionizadas en disolución acuosa, y de la hidrólisis de los aniones que aparecen se deduce el carácter de la disolución.

$\text{KCN} (\text{ac}) \rightarrow \text{K}^+ (\text{ac}) + \text{CN}^- (\text{ac})$, y sólo el anión cianuro, base conjugada del ácido débil HCN, sufre hidrólisis según el equilibrio: $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$, proporcionando la formación de los iones hidróxidos un carácter básico a la disolución.

$\text{NaNO}_2 (\text{ac}) \rightarrow \text{Na}^+ (\text{ac}) + \text{NO}_2^-$, siendo el catión sodio el ácido conjugado débil de una base muy fuerte y no sufre hidrólisis, mientras que el anión nitrito, base conjugada del ácido débil nitroso, sufre hidrólisis según el equilibrio: $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{OH}^-$, proporcionando la formación de iones hidróxidos un carácter básico a la disolución.

$\text{NH}_4\text{Cl} (\text{ac}) \rightarrow \text{NH}_4^+ (\text{ac}) + \text{Cl}^-$, siendo el ión amonio el único que sufre hidrólisis por ser el ácido conjugado de la base débil amoníaco, mientras que el anión cloruro, base conjugada del ácido muy fuerte clorhídrico, no sufre hidrólisis. El equilibrio de hidrólisis del catión amonio es:

$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$, y es la aparición de los iones oxonios los que proporcionan a la disolución un carácter ácido.

$\text{KOH} (\text{ac}) \rightarrow \text{K}^+ (\text{ac}) + \text{OH}^- (\text{ac})$, que al ser una base fuerte produce en disolución iones hidróxidos que son los que da un carácter básico a la disolución.

b) La reacción entre la sal y la base es: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Pero, en el seno de la disolución se mantendría el equilibrio entre los cationes amonio y los iones hidróxidos, lo que proporciona un carácter básico a la disolución final: $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

c) En la disolución de NH_4Cl , el catión amonio, como se expuso en a), sufre hidrólisis según el equilibrio: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$, y la adición de una pequeña cantidad de amoníaco,

desplazaría el equilibrio hacia la izquierda, es decir, disminuiría la concentración de iones oxonios y, por ello, aumentaría el valor del pH de la disolución.

PROBLEMA 2.- A 415 °C el yodo reacciona con el hidrógeno según el siguiente equilibrio:



En un recipiente cerrado, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 0,5 moles de I_2 (g) y 0,5 moles de H_2 (g). Una vez alcanzado el equilibrio, la presión total en el interior del recipiente es de 1,5 atm. Calcula:

a) La presión parcial de cada uno de los gases presentes en el equilibrio a 415 °C.

b) El porcentaje en peso de yodo que ha reaccionado.

DATOS: $A_r(\text{I}) = 126,9 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) Siendo x los moles de yodo e hidrógeno que reaccionan, los moles de cada especie en el equilibrio son:



Los moles totales en el equilibrio son: $0,5 - x + 0,5 - x + 2 \cdot x = 1$ moles.

La concentración de cada especie en el equilibrio es: $[\text{I}_2] = [\text{H}_2] = \frac{0,5 - x}{V} \text{ M}$; $[\text{HI}] = \frac{2 \cdot x}{V} \text{ M}$, que

llevadas a la constante de equilibrio K_c , después de obtener su valor de la relación con K_p , y operando, se obtiene el valor de x .

$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, donde $\Delta n = 2 - 2 = 0$, por lo que $K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^0 \Rightarrow K_c = K_p = 54,7$. Luego:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2]} \Rightarrow 54,7 = \frac{\left(\frac{2 \cdot x}{V}\right)^2}{\left(\frac{0,5 - x}{V}\right)^2} = \frac{4 \cdot x^2}{(0,5 - x)^2} \Rightarrow \sqrt{54,7} = \frac{2 \cdot x}{0,5 - x} \Rightarrow x = 0,394 \text{ moles.}$$

Despejando el volumen de la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo valores y operando se tiene: $V = \frac{n_t \cdot R \cdot T}{P} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 688 \text{ K}}{1,5 \text{ atm}} = 37,61 \text{ L}$, y la presión parcial de cada gas en el equilibrio es:

$$P_p (\text{I}_2) = P_p (\text{H}_2) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,106 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 688 \text{ K}}{37,61 \text{ L}} = 0,159 \text{ atm}$$

$$P_p (\text{HI}) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,788 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 688 \text{ K}}{37,61 \text{ atm}} = 1,182 \text{ atm}$$

También puede determinarse las presiones parciales a partir de las fracciones molares y presión total.

b) El porcentaje de yodo en peso que ha reaccionado se obtiene pasando los moles que quedan en el equilibrio y los iniciales a gramos, y después multiplicar por 100 el cociente de la masa en el equilibrio por la masa inicial, es decir, gramos en el equilibrio de yodo: $0,394 \text{ moles} \cdot 253,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 99,99 \text{ g}$, y gramos iniciales: $0,5 \text{ moles} \cdot 253,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 126,9 \text{ g}$, siendo el porcentaje reaccionado:

$$\frac{99,99 \text{ g}}{126,9 \text{ g}} \cdot 100 = 78,79 \%$$

Resultado: a) $P_p (\text{HI}) = 1,182 \text{ atm}$; $P_p (\text{I}_2) = P_p (\text{H}_2) = 0,159 \text{ atm}$; b) 78,79 %.