

OPCIÓN

PROBLEMA 1.- El ácido fórmico o metanoico es un ácido monoprótico débil ($K_a=1,8 \cdot 10^{-4}$) que se encuentra en la naturaleza en los aguijones de algunas especies de hormigas, de ahí su nombre. Se prepara una disolución 0,05 M de ácido fórmico. Calcula:

- El grado de disociación del ácido.
- El pH de la disolución.
- ¿Qué volumen de disolución de KOH 0,025 M será necesario para neutralizar 50 mL de la disolución de ácido fórmico? Escribe la reacción de neutralización.
- Razona en términos del principio de Le Chatelier qué le sucederá al grado de disociación del ácido si se incrementa el pH de la disolución, por ejemplo, añadiendo una base.

Solución:

a) Llamando α al grado de disociación, las concentraciones en el equilibrio de las especies que lo componen son:

$\text{HCOOH (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- \text{ (aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$

Concentración en el equilibrio: $0,05 \cdot (1 - \alpha)$ $0,05 \cdot \alpha$ $0,05 \cdot \alpha$

que sustituidas en la constante ácida, despreciando α en el denominador por ser muy pequeño frente a 1 y operando, sale para α el valor:

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-4} = \frac{(0,05 \cdot \alpha)^2}{0,05 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-4}}{0,05}} = 0,06 = 6 \%$$

b) La concentración de iones oxonios es $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,05 \cdot 0,06 = 0,003 \text{ M}$, siendo el pH de la disolución: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 3 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 3 = 3 - 0,48 = 2,52$.

c) La ecuación de neutralización es: $\text{HCOOH} + \text{KOH} \rightarrow \text{HCOOK} + \text{H}_2\text{O}$, en la que la estequiometría indica que un mol de ácido neutraliza un mol de base, por lo que, conociendo los moles de ácido a neutralizar, se determina el volumen de disolución 0,025 M que los contiene.

Moles de HCOOH: $n = M \cdot V = 0,05 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,0025 \text{ moles}$, que son los que han de estar contenidos en el volumen de KOH utilizados: $V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,0025 \text{ moles}}{0,0025 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 1 \text{ L}$.

d) Si se añade a la disolución una base para aumentar el pH de la misma, los iones hidróxidos reaccionan con los iones oxonios para producir agua, lo que provoca, al disminuir la concentración de iones oxonios en la disolución, que el sistema, para mantener el estado de equilibrio, provoque más ionización del ácido, aumenta el grado de ionización al desplazar el equilibrio de ionización del ácido hacia la derecha.

Resultado: a) $\alpha = 6 \%$; b) $\text{pH} = 2,52$; c) $V = 1 \text{ L}$.

CUESTIÓN 2.- Se construye una pila con los electrodos Mg^{2+}/Mg y Ag^+/Ag en condiciones estándar.

- Escribe las reacciones anódica, catódica y global.
- Escribe la notación esquemática de la pila.
- Indica el sentido del movimiento de las cargas durante el funcionamiento de la pila.
- Calcula su fuerza electromotriz.

Datos: $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,78 \text{ V}$.

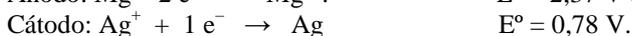
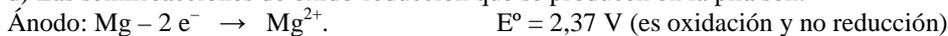
Solución:

a) El electrodo que actúa como ánodo es el que corresponde al par de reducción estándar más negativo o menos positivo, al Mg^{2+}/Mg , siendo la reacción que tiene lugar en él: $\text{Mg} - 2 e^- \rightarrow \text{Mg}^{2+}$.
El electrodo que actúa como cátodo es del par de reducción estándar más positivo o menos negativo, el Ag^+/Ag , siendo la reacción catódica: $\text{Ag}^+ + 1 e^- \rightarrow \text{Ag}$.

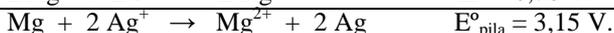
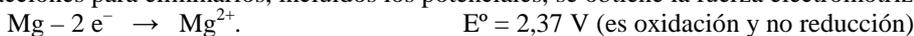
b) La notación de la pila es: $\text{Mg} \mid \text{Mg}^{2+} \ 1 \text{ M} \parallel \text{Ag}^+ \ 1 \text{ M} \mid \text{Ag}$.

c) Los electrones parten del ánodo, electrodo en el que se produce la oxidación por liberarse electrones, y estos se dirigen hacia el cátodo por el circuito externo.

d) Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen en la pila son:



Multiplicando la semirreacción catódica por dos para igualar los electrones y sumándolas ambas semirreacciones para eliminarlos, incluidos los potenciales, se obtiene la fuerza electromotriz de la pila.



Resultado: c) $E^\circ_{\text{pila}} = 3,15 \text{ V}$.

CUESTIÓN 3- La ecuación de velocidad de cierto proceso químico es $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$.

a) Indica el orden de reacción respecto al reactivo A, respecto al reactivo B y el orden de reacción total.

b) ¿Cómo variará la velocidad de la reacción si se reduce a la mitad la concentración del reactivo B, manteniendo inalterados el resto de factores?

Solución:

a) Orden de reacción respecto de un reactivo u orden parcial, es el coeficiente al que se encuentra elevada su concentración en la expresión de la velocidad.

El orden total de una reacción es la suma de los órdenes parciales de cada uno de los reactivos.

Luego, el orden de reacción respecto al reactivo A es 1, respecto al reactivo B es 2 y el orden total de la reacción es 3.

b) Al ser la velocidad directamente proporcional al producto de las concentraciones, su valor se vera afectado al modificarse la concentración de uno de los miembros de la expresión de velocidad. Si se reduce a la mitad la concentración del reactivo B, el valor de la velocidad se verá disminuido un cuarto de su valor primitivo.

En efecto, al reducir a la mitad la concentración de B, la expresión de la velocidad queda ahora:

$v = k \cdot [A] \cdot \left(\frac{B}{2}\right)^2 = k \cdot [A] \cdot \frac{B^2}{4}$, que como puede apreciarse tiene un valor 4 veces menor que el de la velocidad sin modificar la concentración de B.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- A 25 °C, la constante de equilibrio K_c de la reacción: $\text{N}_2\text{O}_4 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ NO}_2 \text{ (g)}$, vale $4,63 \cdot 10^{-3}$. En un recipiente de 2 L se introducen 1,6 moles de N_2O_4 a dicha temperatura.

a) ¿Cuáles serán las concentraciones de ambos gases en el equilibrio?

b) Calcula el valor de K_p y la presión total.

c) ¿Cómo afectaría a las concentraciones de los gases en el equilibrio una reducción del volumen del recipiente sin variar la temperatura? ¿Y la adición de un catalizador?

Solución:

a) Siendo "x" los moles de N_2O_4 que se disocian, los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:



Moles iniciales: 1,6 0

Moles en el equilibrio: 1,6 - x 2 · x

Las concentraciones de ambos gases en el equilibrio son:

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{(1,6 - x) \text{ moles}}{2 \text{ L}} = \frac{1,6 - x}{2} \text{ M}; \quad [\text{NO}_2] = \frac{2 \cdot x \text{ moles}}{2 \text{ L}} = \frac{2 \cdot x}{2} = x \text{ M.}$$

Sustituyendo estas concentraciones en la constante de equilibrio K_c , despreciando x en el denominador por ser muy pequeño frente a 0,8 y operando se tiene para x el valor:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} \Rightarrow 4,63 \cdot 10^{-3} = \frac{x^2}{\frac{1,6-x}{2}} = \frac{2 \cdot x^2}{1,6-x} = \frac{x^2}{0,8-x} \Rightarrow x = \sqrt{4,63 \cdot 10^{-3} \cdot 0,8} = 0,061 \text{ moles.}$$

Los moles de cada gas en el equilibrio son: $n(N_2O_4) = 1,6 - 0,061 = 1,54$ moles, y $n(NO_2) = 2 \cdot 0,061 = 0,122$ moles, siendo sus concentraciones:

$$[N_2O_4] = \frac{1,54 \text{ moles}}{2 L} = 0,77 \text{ M}; \quad [NO_2] = \frac{0,122 \text{ moles}}{2 L} = 0,061 \text{ M.}$$

b) De la relación entre las constantes de equilibrio se obtiene el valor de K_p : $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, siendo Δn la diferencia entre los moles gaseosos de los productos y los reactivos, es decir, $\Delta n = 2 - 1 = 1$, luego: $K_p = 4,63 \cdot 10^{-3} (0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 298 K)^1 = 0,113$.

Los moles totales en el equilibrio son: $n_t = 1,54 + 0,122 = 1,662$ moles. La presión total en el equilibrio es: $P = \frac{n_t \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1,662 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 298 K}{2 L} = 20,31 \text{ atm.}$

c) Si se reduce el volumen del reactor se produce un incremento de la concentración molar de los gases, lo que provoca un aumento del número de moléculas por unidad de volumen, y ante esta alteración del equilibrio, el sistema evoluciona haciendo reaccionar moléculas de NO_2 , para formar moléculas de N_2O_4 , para que así disminuya el número de moléculas por unidad de volumen. Es decir, el sistema evoluciona desplazando el equilibrio en el sentido en el que aparece un menor número de moles gaseosos, hacia la izquierda.

La presencia de un catalizador solo afecta a la velocidad de reacción del sistema, incrementándola si es positivo o disminuyéndola si es negativo, pero nunca afecta al estado de equilibrio del mismo.

Resultado: a) $[N_2O_4] = 0,77 \text{ M}$; $[NO_2] = 0,061 \text{ M}$; b) $K_p = 0,113$; $P = 20,31 \text{ atm.}$

PROBLEMA 2.- El $KClO_3$ reacciona con el $FeSO_4$ en medio ácido H_2SO_4 formando $Fe_2(SO_4)_3$, KCl y H_2O .

a) **Nombra los reactivos y los productos de la reacción.**

b) **Utilizando el método del ión electrón ajusta y escribe la ecuación iónica.**

c) **Escribe la ecuación molecular correspondiente.**

d) **Calcula la riqueza del $FeSO_4$ utilizado si una muestra de 3,250 g de esta sal produce 3,459 g de $Fe_2(SO_4)_3$.**

DATOS: Masas atómicas S=32,1; Fe=58,8; O=16,0.

Solución:

a) Los reactivos son: clorato potásico, $KClO_3$, sulfato de hierro (II), $FeSO_4$, ácido sulfúrico, H_2SO_4 ; y los productos de reacción son: sulfato de hierro (III), $Fe_2(SO_4)_3$, cloruro de potasio, KCl y agua, H_2O .

b) Las semirreacciones de oxidación-reducción de la reacción son:

Semirreacción de oxidación: $Fe^{2+} - 1 e^- \rightarrow Fe^{3+}$.

Semirreacción de reducción: $ClO_3^- + 6 H^+ + 6 e^- \rightarrow Cl^- + 3 H_2O$.

Multiplicando por 6 la semirreacción de oxidación para igualar los electrones y sumándolas para eliminarlos, queda la ecuación iónica ajustada:

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

$$ClO_3^- + 6 H^+ + 6 e^- \rightarrow Cl^- + 3 H_2O$$

$$6 Fe^{2+} + ClO_3^- + 6 H^+ \rightarrow 6 Fe^{3+} + Cl^- + 3 H_2O$$

c) Teniendo presente que los $6 H^+$ pertenecen a 3 moles de ácido sulfúrico, la ecuación molecular ajustada es: $KClO_3 + 6 FeSO_4 + 3 H_2SO_4 \rightarrow 3 Fe_2(SO_4)_3 + KCl + 3 H_2O$.

d) Los moles de sulfato de hierro (III) puro que se obtienen en la reacción son:

$$3,459 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{405,6 \text{ g}} = 8,53 \cdot 10^{-3} \text{ moles, y como la estequiometría de la reacción indica que 6 moles}$$

de sulfato de hierro (II) producen 3 moles de sulfato de hierro (III), se pone de manifiesto que los moles de sulfato de hierro (II) puro de los que se parten son el doble que los de sulfato de hierro (III), es decir, moles de $\text{FeSO}_4 = 8,53 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot 2 = 17,06 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$, a los que corresponden la masa:

$$17,06 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \frac{154,8 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 2,64 \text{ g de } \text{FeSO}_4 \text{ puro, y como se parten de } 3,250 \text{ g del compuesto impuro,}$$

$$\text{la riqueza de la muestra es en tanto por ciento: riqueza} = \frac{2,64}{3,250} \cdot 100 = 81,23 \%$$

Resultado: d) 81,23 %.

CUESTIÓN 2.- Justifica, escribiendo las ecuaciones químicas necesarias, por qué una disolución acuosa de NaClO tiene $\text{pH} > 7$.

Dato: $K_A(\text{HClO}) = 2,9 \cdot 10^{-8}$.

Solución:

La sal NaClO se encuentra en disolución totalmente ionizada, y solo el anión ClO^- , base conjugada relativamente fuerte del ácido HClO, sufre hidrólisis según la expresión:

$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}^-$, y es la formación de los iones hidróxidos los que proporcionan a la disolución un $\text{pH} > 7$, es decir, proporciona a la disolución un carácter básico.