

UNIVERSIDADES CASTILLA LA MANCHA – EBAU – JUNIO 2020 / ENUNCIADOS

PROBLEMA 1.- En un recipiente de 2,0 L de capacidad se introduce una mezcla gaseosa que contiene 0,10 moles de SO₂ y 0,5 moles de SO₂Cl₂ (cloruro de sulfonilo).

A 150°C se establece el equilibrio SO₂Cl₂ (g) ⇌ SO₂ (g) + Cl₂ (g), cuya constante K_c vale 0,011.

a) Calcula la concentración de todas las sustancias en equilibrio.

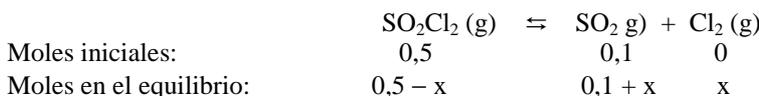
b) Calcula la presión total en el equilibrio a 150 °C.

c) Calcula K_p y los valores de las presiones parciales de los componentes de la mezcla en equilibrio.

DATOS: R = 0,082 atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹.

Solución:

a) Los moles iniciales y en el equilibrio de las distintas especies, siendo “x” los moles de SO₂Cl₂ que se descomponen, son:



La concentración de las distintas especies en el equilibrio es: [SO₂Cl₂] = $\frac{(0,5-x) \text{ moles}}{2 \text{ L}}$ M;

$$[\text{SO}_2] = \frac{(0,1+x) \text{ moles}}{2 \text{ L}} \text{ M}; \quad [\text{Cl}_2] = \frac{x \text{ moles}}{2 \text{ L}} \text{ M}.$$

Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio y operando se obtiene el valor de x.

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]} \Rightarrow 0,011 = \frac{(0,1+x) \cdot x}{\frac{4}{0,5-x}} \Rightarrow x^2 + 0,122 \cdot x - 0,011 = 0, \text{ que resuelta da dos}$$

soluciones, una negativa que se desprecia por carecer de sentido, y otra positiva que es la solución real:

x = 0,06 moles. Luego, el valor de las concentraciones es: [SO₂Cl₂] = $\frac{(0,5-0,06) \text{ moles}}{2 \text{ L}}$ = 0,22 M.

$$[\text{SO}_2] = \frac{(0,1+0,06) \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,08 \text{ M}; \quad [\text{Cl}_2] = \frac{0,06 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,03 \text{ M}.$$

b) Los moles totales en el equilibrio son: n_t = 0,5 - 0,06 + 0,1 + 0,06 + 0,06 = 0,66 moles, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales, después de despejar la presión, y operando para obtener su valor:

$$P_t \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_t = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,66 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 423 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 11,45 \text{ atm}.$$

c) De la relación entre las constantes de equilibrio se obtiene la que se pide, K_p:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \text{ y como } \Delta n = 2 - 1 = 1, K_p = 0,011 \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 423 \text{ K})^1 = 0,078$$

La presión parcial de cada gas se obtienen de la ecuación de estado de los gases ideales:

$$P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,44 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 423 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 7,63 \text{ atm};$$

$$P_{\text{SO}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,16 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 423 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 2,77 \text{ atm}$$

$$P_{\text{SO}_2} = P_{\text{Cl}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,06 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 423 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 1,04 \text{ atm}.$$

Resultado: a) [SO₂Cl₂] = 0,22 M; [SO₂] = 0,08 M; [Cl₂] = 0,03 M; b) P_t = 11,45 atm; c) K_p = 0,078; P_p(SO₂Cl₂) = 7,63 atm; P_p(SO₂) = 2,77 atm; P_p(Cl₂) = 1,04 atm.

PROBLEMA 2.- Para la siguiente reacción: KClO₃ + SbCl₃ + HCl → SbCl₅ + KCl + H₂O.

a) Nombra todos los reactivos y productos, identificando razonadamente el oxidante y el reductor.

b) Utilizando el método del ion electrón escribe y ajusta las semirreacciones de oxidación y reducción.

c) Ajusta las ecuaciones iónica y molecular.

d) Calcula cuántos gramos de KClO_3 se necesitan para obtener 200 g de SbCl_5 , si el rendimiento del proceso es del 70 %.

DATOS: $A_r(\text{Sb}) = 121,8 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16,0 \text{ u}$; $A_r(\text{K}) = 39,1 \text{ u}$.

Solución:

a) KClO_3 clorato de potasio; SbCl_3 tricloruro de antimonio; HCl cloruro de hidrógeno;

SbCl_5 pentacloruro de antimonio; KCl cloruro de potasio; Agua.

Oxidante es la especie que produce la oxidación de otra, reduciéndose ella. En la reacción el oxidante es el KClO_3 , pues oxida al antimonio (III) a antimonio (V).

Reductor es la especie que produce la reducción de otra especie, oxidándose ella. En la reacción el SbCl_3 es la especie reductora pues reduce al cloro (VI) a cloro (-I).

b) Las semirreacciones de oxido-reducción son:

Semirreacción de oxidación: $\text{Sb}^{3+} - 2 e^- \rightarrow \text{Sb}^{5+}$;

Semirreacción de reducción: $\text{ClO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$.

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3 para igualar y eliminar los electrones sumándolas, se obtiene la ecuación iónica ajustada:

$3 \text{Sb}^{3+} - 6 e^- \rightarrow 3 \text{Sb}^{5+}$;

$\text{ClO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$.

Completando la ecuación iónica, sabiendo que los seis protones corresponden al HCl y añadiendo el KCl que falta, se obtiene la ecuación molecular ajustada: $3 \text{SbCl}_3 + \text{KClO}_3 + 6 \text{HCl} \rightarrow 3 \text{SbCl}_5 + \text{KCl} + 3 \text{H}_2\text{O}$.

c) Teniendo presente que la estequiometría de la reacción 1 a 3, es decir, 1 mol de KClO_3 produce 3 moles de SbCl_5 , la masa de KClO_3 que se necesitan para conseguirlo es:

$$200 \text{ g SbCl}_5 \cdot \frac{1 \text{ mol SbCl}_5}{299,5 \text{ g SbCl}_5} \cdot \frac{1 \text{ mol KClO}_3}{3 \text{ mol SbCl}_5} \cdot \frac{100}{70} \cdot \frac{122,5 \text{ g KClO}_3}{1 \text{ mol KClO}_3} = 38,96 \text{ g KClO}_3.$$

Resultado: c) 38,96 g KClO_3 .

PROBLEMA 3.- Se dispone de dos disoluciones: una de HNO_3 0,5 M y otra, de NaOH 0,25 M.

a) Calcula el pH de ambas disoluciones.

b) Se valoran 20,0 mL de la disolución de HNO_3 con la disolución de NaOH . ¿Qué volumen de ésta será necesario añadir para alcanzar el punto final de la valoración? ¿Qué reacción tiene lugar durante la misma?

c) ¿Cuánto valdrá el pH cuando se hayan añadido 20,0 mL de NaOH ?

Solución:

a) El ácido HNO_3 y la base NaOH son muy fuertes y se encuentran totalmente ionizados en sus disoluciones, siendo sus equilibrios de ionización:

$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$; $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$.

Tanto la concentración de los iones oxonios, H_3O^+ , como la de los iones hidróxidos, OH^- , son las mismas que la de sus disoluciones, es decir, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,5 \text{ M}$, y la de $[\text{OH}^-] = 0,25 \text{ M}$. Luego, el pH de ambas disoluciones es:

Ácido: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,5 = 0,3$.

Base: $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,25 = 0,6$, de donde **pH = 14 - 0,6 = 13,4**.

b) Al tratarse de un ácido y una base fuerte, la reacción que se produce es de neutralización, y su ecuación correspondiente es: $\text{HNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Los moles de ácido que se gastan son: $n(\text{HNO}_3) = M \cdot V = 0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,02 \text{ L} = 0,01 \text{ moles}$, que son los que han de contener el volumen de disolución de NaOH por ser la estequiometría de la reacción 1 a 1, es decir, 1 mol de ácido reacciona con 1 mol de base. Por tanto, el volumen de disolución de base a emplear para conseguir la neutralización completa es:

$$V = \frac{\text{moles}}{\text{Molaridad}} = \frac{0,01 \text{ moles}}{0,25 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,04 \text{ L} = 40 \text{ mL de disolución.}$$

c) A los 20 mL de NaOH 0,25 M, le corresponden $0,25 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,02 \text{ L} = 0,005 \text{ moles}$, mientras que de ácido hay en su disolución 0,01, es decir, el ácido es el reactivo en excedencia, sobrando $0,01 - 0,005 = 0,005 \text{ moles}$ de ácido, que al encontrarse disueltos en un volumen de 40 mL, proporciona a

la disolución una concentración del ácido: $M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,005 \text{ moles HNO}_3}{0,04 \text{ L}} = 0,125 \text{ M}$, que es la concentración de iones H_3O^+ , por lo que, el pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 5 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 5 = 3 - 0,7 = 2,3.$$

Resultado: a) pH = 13,4; b) V = 40 mL NaOH; c) pH = 2,3.

PROBLEMA 5.- El $\text{Al}(\text{OH})_3$ es una sustancia muy poco soluble en agua ($K_{ps} = 3,7 \cdot 10^{-15}$).

- Escribe el equilibrio de solubilidad y la expresión del producto de solubilidad.
- ¿Cuál es su solubilidad en agua pura, expresada en g/L?
- ¿Cómo afectará a la solubilidad del $\text{Al}(\text{OH})_3$ una disminución del pH de la disolución?

Razóñese en términos del principio de Le Chatelier-Braun.

DATOS: $A_r(\text{Al}) = 27,0 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16,0 \text{ u}$.

Solución:

a) El equilibrio de ionización del hidróxido es: $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^-$.

De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la sal en disolución es S, en moles $\cdot \text{L}^{-1}$, la solubilidad de los iones Al^{3+} es S, y la de los iones OH^- es $3 \cdot S$.

La expresión del producto de solubilidad es: $K_{ps} = [\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = S \cdot (3 \cdot S)^3 = 9 \cdot S^4$.

b) Despejando la solubilidad de la expresión del producto de solubilidad, sustituyendo valores y

operando se tiene su valor:
$$S = \sqrt[4]{\frac{K_{ps}}{9}} = \sqrt[4]{\frac{3,7 \cdot 10^{-15}}{9}} = \sqrt[4]{41 \cdot 10^{-16}} = 2,53 \cdot 10^{-4}.$$

c) Al disminuir el pH de la disolución significa que se disminuye la concentración de iones OH^- por la adición, a la disolución, de un ácido. Ello provoca que el equilibrio, para mantener constante el producto de solubilidad, haga crecer la concentración de iones Al^{3+} , consiguiéndolo al desplazarse hacia la derecha, lo que provoca un incremento de la solubilidad del hidróxido.

En resumen, la solubilidad del hidróxido de aluminio (III) aumenta si baja el pH de la disolución.

Resultado: b) $S[\text{Al}(\text{OH})_3] = 2,53 \cdot 10^{-4}$; c) Aumentándola.

CUESTIÓN 7.- Teniendo en cuenta los potenciales de reducción estándar de los pares $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$:

- ¿Cuál es la fuerza electromotriz, en condiciones estándar, de la pila que se podría construir?
- Escribe la notación de la pila y las reacciones anódica, catódica y global que tiene lugar.

Solución:

a) El par con potencial estándar de reducción más negativo o menos positivo, es el que oxidada su especie reducida, mientras que el par con potencial estándar de reducción menos negativo o más positivo es el que su forma oxidada se reduce. Luego, el par con potencial estándar de reducción negativo actúa de ánodo, y el de potencial estándar de reducción positivo actúa de cátodo.

La fuerza electromotriz de la pila se obtiene restando al potencial normal de reducción del cátodo el del ánodo: $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,80 \text{ V} - (-0,25) \text{ V} = 1,05 \text{ V}$.

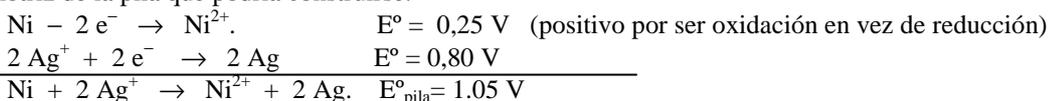
b) La notación de la pila es: $\text{Ni}(\text{s}) \mid \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) 1 \text{ M} \parallel \text{Ag}^+(\text{aq}) 1 \text{ M} \mid \text{Ag}(\text{s})$.

Las semirreacciones de oxido-reducción son:

Semirreacción de oxidación: $\text{Ni} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^{2+}$;

Semirreacción de reducción: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$.

Multiplicando la semirreacción de reducción por 2 para igualar los electrones ganados y perdidos en ambas semirreacciones, y sumándolas para eliminarlos aparece la ecuación iónica ajustada y la fuerza electromotriz de la pila que podría construirse:



CUESTIÓN 9.- Para la reacción química $\text{A} + \text{B} \rightarrow 2\text{C}$, se conoce el valor absoluto de la variación de entalpía, $|\Delta H| = 68 \text{ kJ}$, y la variación de entropía, $\Delta S = 2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

- Comenta razonadamente si la reacción es espontánea a 25°C .
- Si la ecuación de velocidad de reacción tiene la forma $v = k [\text{A}]^2[\text{B}]$, ¿cómo afecta a la velocidad reducir a la mitad la concentración de A al tiempo que se duplica la de B?

Solución:

a) Una reacción es espontánea si su variación de energía libre es menor que cero, $\Delta G < 0$. Como $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, sustituyendo valores se comprueba si la reacción es o no espontánea;
 $\Delta G = 68 \text{ KJ} - 298 \text{ K} \cdot 2 \text{ KJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 10^{-3} = 67,4 \text{ KJ}$, que al ser positivo indica que a esa temperatura la reacción no es espontánea.

b) La ecuación de la velocidad con los cambios que se proponen es: $v = k \cdot \left[\frac{1}{2} \text{A}\right]^2 \cdot [2 \cdot \text{B}]$, de donde $v = 2 \cdot k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]$, que pone de manifiesto que la velocidad se duplicaría.