

OPCIÓN A

PROBLEMA 1. Calcula el pH de la disolución resultante obtenida al mezclar 20 mL de una disolución de ácido nítrico (HNO_3), del 5% de riqueza y $1,008 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ de densidad, con 40 mL de una disolución de NaOH de pH igual a 13,55. Considera que el volumen de la mezcla de dichas disoluciones es aditivo.

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u} (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$.

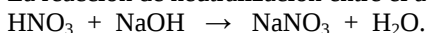
Solución:

La concentración molar de 1 L de disolución del ácido nítrico que se propone es:

$$1,008 \frac{\text{kg disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ g disolución}}{1 \text{ Kg disolución}} \cdot \frac{5 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3} = 0,8 \text{ M.}$$

La base NaOH, muy fuerte, se encuentra en disolución totalmente ionizada, y su concentración es la misma que la de los iones OH^- , es decir, $[\text{NaOH}] = [\text{OH}^-]$. Al ser el pH = 13,55, el pOH es $14 - 13,55 = 0,45$, y la concentración de iones hidróxidos: $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-0,45} = 10^{0,55} \cdot 10^{-1} = 0,355 \text{ M}$.

La reacción de neutralización entre el ácido y la base que se mezclan es:



Los moles de ácido y base que se hacen reaccionar son:

$$n(\text{HNO}_3) = M \cdot V = 0,8 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,020 \text{ L} = 0,016 \text{ moles};$$

$$n'(\text{NaOH}) = M' \cdot V' = 0,355 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,040 \text{ L} = 0,0142 \text{ moles}.$$

Al ser la estequiometría de la reacción 1 a 1, el reactivo limitante es el hidróxido de sodio, por lo que, al sobrar moles de ácido la disolución es ácida.

Sobran $0,016 - 0,0142 = 0,0018$ moles de ácido, que se encuentran totalmente ionizados en la nueva disolución, y al no sufrir hidrólisis la base y el ácido conjugados del HNO_3 y NaOH, su concentración y la de iones oxonios es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,0018 \text{ moles}}{0,060 \text{ L}} = 0,03 \text{ M}$, siendo el pH de la

nueva disolución: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,03 = 1,52$

Resultado: pH = 1,52.

PROBLEMA 2.- Sabiendo que la entalpía de combustión del carbono para producir CO_2 es igual a $-393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:

a) **Calcula la energía liberada en la producción de 150 g de CO_2 si el rendimiento es del 45%.**

b) **Indica cómo afectaría al equilibrio de combustión del carbono:**

1) **Un aumento de la temperatura del sistema y 2) un aumento en la presión del sistema.**

DATOS: $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u} (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$.

Solución:

a) La ecuación correspondiente a la combustión del carbono es: $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$.

Si en la combustión de 1 mol de átomos de C, 12 g, se desprenden 393 kJ, en la combustión de

$$150 \text{ g con un rendimiento del } 45 \% \text{ se desprenderán: } 393 \text{ kJ} \cdot \frac{150 \text{ g}}{12 \text{ g}} \cdot \frac{45}{100} = 2.210,6 \text{ kJ. } (-2.210,6 \text{ kJ}).$$

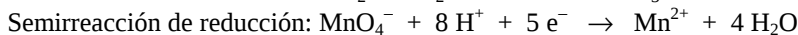
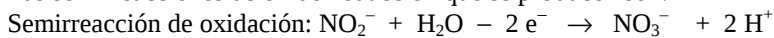
b) 1) Si se aumenta la temperatura, se suministra calor al sistema, éste lo absorbe y restablece el equilibrio realizando la reacción endotérmica, es decir, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

2) El aumento de la presión del sistema provoca una disminución del volumen, lo que se traduce en un incremento de la concentración molar de los gases, es decir, aumenta el número de moléculas gaseosas por unidad de volumen. Ante esta alteración y debido a que el número de moléculas gaseosas es el mismo en ambos miembros de la ecuación, mismo número de moles, el equilibrio no sufre alteración alguna.

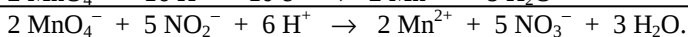
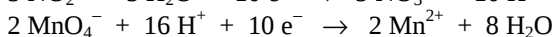
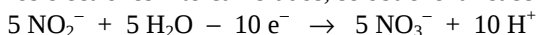
CUESTIÓN 3.- Ajusta la siguiente reacción de oxidación-reducción usando el método del ión-electrón: $\text{NaNO}_2 + \text{NaMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Solución:

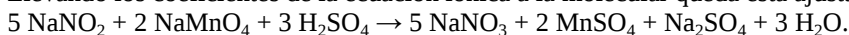
Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 5, la de reducción por 2 y sumándolas para eliminar los electrones intercambiados, se obtiene la reacción iónica ajustada:



Llevando los coeficientes de la ecuación iónica a la molecular queda ésta ajustada:



OPCIÓN B

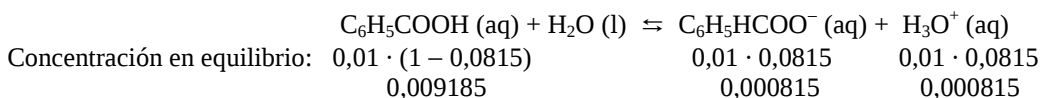
PROBLEMA 1.- Una disolución acuosa 0,01 M de ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) presenta un grado de disociación del 8,15%. Calcula:

a) Constante de acidez del ácido benzoico.

b) pH de la disolución.

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

$$\text{el valor: } K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{0,000815 \cdot 0,000815}{0,009185} = 7,23 \cdot 10^{-5}$$

b) El pH de la disolución es: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 8,15 \cdot 10^{-4} = 4 - 0,91 = 3,09$.

Resultado: a) $K_a = 7,23 \cdot 10^{-5}$; b) pH = 3,09.

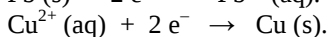
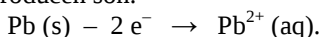
CUESTIÓN 3.- Sabiendo que los potenciales estándar redox de los pares Fe^{2+}/Fe , Cu^{2+}/Cu y Pb^{2+}/Pb son igual a $-0,44$; $0,34$ y $0,14$ V, respectivamente:

a) Razona qué ocurrirá al introducir una barra de plomo metálico en disoluciones acuosas de las siguientes sales: 1) CuSO_4 ; 2) FeSO_4 .

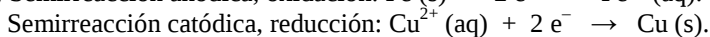
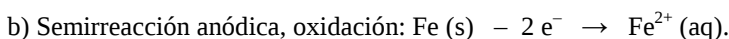
b) Para la celda galvánica $\text{Fe} | \text{Fe}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$, indica las reacciones anódica y catódica y calcula su fuerza electromotriz.

Solución:

a) 1) Si se introduce una barra de plomo metálico en una disolución acuosa de CuSO_4 , sobre la barra aparece depositado cobre metálico y se disuelve cierta cantidad de plomo. Las dos semirreacciones que se producen son:



2) La introducción de la barra metálica de plomo en una disolución acuosa de FeSO_4 , no produce reacción alguna, pues el potencial estándar de reducción del plomo metálico indica la imposibilidad de reducir a los cationes Fe^{2+} a Fe metálico. La pila construida daría un potencial negativo $-0,58$ V y ello indica que la reacción redox es imposible.



La fuerza electromotriz de la pila formada es: $E^0 = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ánodo}} = 0,34 - (-0,44) = 0,78$ V.

PROBLEMA 2.- Si la solubilidad en agua a 25 °C de CaF_2 es 0,017 M. Calcula:

a) La concentración de anión fluoruro, expresada en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, en una disolución saturada de CaF_2 .

b) La constante del producto de solubilidad de CaF_2 .

DATO: $A_r(\text{F}) = 19 \text{ u} (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$.

Solución:

a) El equilibrio de ionización de la sal es: $\text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{F}^-$.

Si la solubilidad de la sal es S, la de los iones Ca^{2+} es S y la de los iones F^- es $2 \cdot S$, luego, la concentración del anión fluoruro es: $[\text{F}^-] = 2 \cdot [\text{CaF}_2] = 2 \cdot S = 2 \cdot 0,017 = 0,034 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$, que expresada

en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ es: $0,034 \frac{\text{moles}}{\text{L}} \cdot \frac{19 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,646 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

b) El producto de solubilidad de la sal es:

$$P_s = [\text{F}^-]^2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] = (2 \cdot S)^2 \cdot S = 4 \cdot S^3 = 4 \cdot (0,017)^3 = 1,965 \cdot 10^{-5} \text{ moles}^3 \cdot \text{L}^{-3}.$$

Resultado: a) $[\text{F}^-] = 0,646 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; b) $K_{sp} = 1,965 \cdot 10^{-5} \text{ moles}^3 \cdot \text{L}^{-3}$.