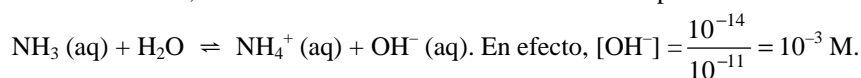


OPCIÓN A

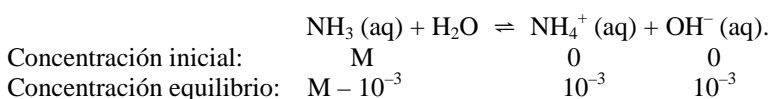
PROBLEMA 1.- Calcula la masa, en gramos, de amoníaco, NH_3 , que es necesaria para preparar 2 L de una disolución acuosa de la base cuyo pH = 11,0.
DATOS: N = 14 u; H = 1 u; $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Solución:

Si el pH de la disolución es 10, la concentración de iones oxonios en el equilibrio de ionización de la base es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-11}$ M, y como $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$, despejando la concentración de iones hidróxidos, se obtienen la concentración del ión correspondiente a la ionización de la base:



La concentración de cada una de las especies al inicio y en el equilibrio, siendo M la concentración inicial de la base es:



Levando estos valores de concentración a la constante básica del amoníaco, sustituyendo valores y operando sale para M el valor:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(10^{-3})^2}{M - 10^{-3}} \Rightarrow M = \frac{10^{-6} + 1,8 \cdot 10^{-8}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,057 \text{ M.}$$

De la definición de molaridad, se determinan los moles de amoníaco y de ellos su masa.

$M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} \Rightarrow \text{moles} = M \cdot \text{Volumen} = 0,057 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 2 \text{ L} = 0,114 \text{ moles}$, a los que corresponden la masa: $0,114 \text{ moles} \cdot 17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,938 \text{ g}$ de NH_3 .

Resultado: 1,938 g de NH_3 .

PROBLEMA 2.- A 25 °C la constante del producto de solubilidad del sulfato de plomo (II), PbSO_4 , es $1,6 \times 10^{-8}$. Calcula:

a) La solubilidad del PbSO_4 en agua a 25 °C, expresada en g de soluto/100 mL de disolución.

b) El volumen mínimo de disolución acuosa en que se disuelven completamente 10 mg de PbSO_4 a 25 °C.

DATOS: Pb = 207,2 u; S = 32 u; O = 16 u.

Solución:

a) El equilibrio de solubilidad del compuesto es: $\text{PbSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{ac}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$, cumpliéndose que $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = S$, es decir, la concentración, en moles $\cdot \text{L}^{-1}$, de cada uno de los iones coincide con su solubilidad expresada en la misma unidad, y como la expresión del producto de solubilidad, K_{ps} , para este compuesto es: $K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = S \cdot S = S^2$, despejando la solubilidad, sustituyendo valores y operando se obtiene para S el valor: $S = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}} = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ (M)} =$

$$1,26 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \frac{303 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1.000 \text{ mL}} = 3,82 \cdot 10^{-5} \frac{\text{g}}{100 \text{ mL}}.$$

b) Por una regla de tres se determina el volumen de disolución en el que se disuelve los 10 mg de PbSO_4 : $0,01 \text{ g PbSO}_4 \cdot \frac{100 \text{ mL disolución}}{3,82 \cdot 10^{-5} \text{ g}} = 26,178 \text{ mL} = 26,178 \text{ L}$ de disolución.

Resultado: a) $S = 3,82 \cdot 10^{-5}$; b) $V = 26,178 \text{ L}$.

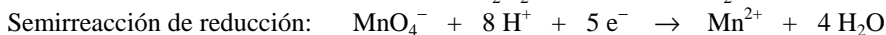
CUESTIÓN 1.- La concentración de peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , en un agua oxigenada puede determinarse mediante valoración redox con permanganato de potasio, KMnO_4 , de acuerdo con la ecuación química:

$2 \text{KMnO}_4(\text{ac}) + 5 \text{H}_2\text{O}_2(\text{ac}) + 3 \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) \rightarrow \text{MnSO}_4(\text{ac}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) + 8 \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{ac})$
 En el laboratorio, 2 mL del agua oxigenada se diluyen con agua hasta un volumen final de 20 mL. La valoración exacta de esta disolución consume, en el punto de equivalencia, 20 mL de una disolución acuosa de permanganato de potasio 0,01 M.

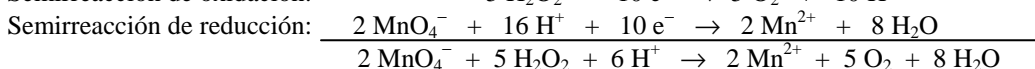
- a) Calcula la concentración de peróxido de hidrógeno en el agua oxigenada inicial.
 b) Indica el nombre del material de laboratorio en el que se coloca la disolución acuosa de permanganato de potasio durante la valoración.

Solución:

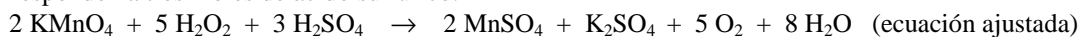
a) Las semirreacciones de oxido-reducción, ajustadas atómica y electrónicamente son:



Sumando ambas semirreacciones, después de multiplicar la primera por 5 y la segunda por 2, se eliminan los electrones ganados y perdidos por el permanganato y el agua oxigenada, quedando la ecuación iónica ajustada:



Llevando estos coeficientes a la ecuación molecular queda esta ajustada sabiendo que los 6 protones, H^+ , corresponden a tres moles de ácido sulfúrico:



Si en la valoración se consumen 20 mL de disolución de K_2MnO_4 0,01 M, los moles consumidos de es compuesto son: $n(\text{K}_2\text{MnO}_4) = M \cdot V = 0,01 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,020 \text{ L} = 0,002 \text{ moles}$.

La estequiometría de la reacción indica que 2 moles de permanganato reaccionan con 5 moles de H_2O_2 , luego, los moles de esta sustancia en los 20 mL de disolución preparada son:

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{5 \text{ moles } \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 0,002 \text{ K}_2\text{MnO}_4}{2 \text{ K}_2\text{MnO}_4} = 0,005 \text{ moles } \text{H}_2\text{O}_2, \text{ que al encontrarse disueltos en}$$

el volumen de disolución inicial, 2 mL, proporciona a la misma la concentración: M

$$= \frac{\text{moles}}{V} = \frac{0,005 \text{ moles}}{0,002 \text{ L}} = 2,5 \text{ M.}$$

b) Se coloca en una bureta para ir midiendo el volumen de disolución que se va consumiendo durante la valoración.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- En un recipiente cerrado de 20 L, en el que inicialmente se ha realizado el vacío, se introducen 0,85 moles de pentacloruro de fósforo, PCl_5 , y se calientan a 200 °C. A esta temperatura se alcanza el equilibrio: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

En el equilibrio a 200 °C, la presión total de la mezcla gaseosa es de 2,5 atm. Calcula:

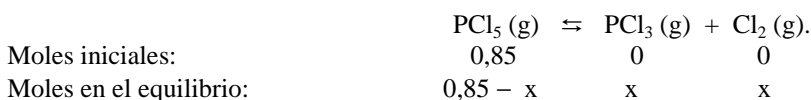
a) El grado de disociación del PCl_5 a 200 °C.

b) El valor de K_p para el equilibrio a 200 °C.

DATO: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) Llamando "x" a los moles que se descomponen de SO_3 , los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:



El número total de moles en el equilibrio es: $n_t = 0,85 - x + 2 \cdot x = 0,85 + x$, que llevado a la ecuación de estado de los gases ideales permite calcular su valor:

$$P \cdot V = n_t \cdot R \cdot T \Rightarrow n_t = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \Rightarrow x = \frac{2,5 \text{ atm} \cdot 20 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 473 \text{ K}} - 0,85 = 0,44 \text{ moles.}$$

Luego, los moles de cada especie en el equilibrio son:

$0,85 - 0,44 = 0,41$ moles PCl_5 ; $0,44$ moles de PCl_3 y SO_2 .

El grado de ionización, en tanto por ciento, es el cociente entre los moles de sustancia disociados y los moles iniciales multiplicados por 100, es decir, $\alpha = \frac{0,44 \text{ moles ionizados}}{0,85 \text{ moles iniciales}} \cdot 100 = 51,76 \%$.

b) Al ser el volumen del reactor 20 L, la concentración de cada especie en el equilibrio es:

$$[\text{PCl}_5] = \frac{\text{moles}}{V} = \frac{0,41 \text{ moles}}{20 \text{ L}} = 0,0205 \text{ M}; \quad [\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = \frac{\text{moles}}{V} = \frac{0,44 \text{ moles}}{20 \text{ L}} = 0,022 \text{ M}$$

que llevadas a la constante de equilibrio K_c , y operando se tiene el valor:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{0,02 \text{ M} \cdot 0,022 \text{ M}}{0,0205 \text{ M}} = 1,95 \cdot 10^{-2} \text{ M}.$$

De la relación entre K_p y K_c , siendo $\Delta n = 2 - 1 = 1$, se determina el valor de K_p :
 $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 1,95 \cdot 10^{-2} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 473 \text{ K})^1 = 7,56 \cdot 10^{-1} \text{ atm}.$

También se determina K_p a partir de las presiones parciales de cada componente en el equilibrio.

Resultado: a) $\alpha = 1,95 \cdot 10^{-2} \%$; b) $K_p = 7,56 \cdot 10^{-1}$.

CUESTIÓN 1.- Se construye una pila galvánica utilizando las siguientes semicélulas:

A) Un hilo de Pt sumergido en una disolución acuosa ácida que contiene MnO_2 (s) en suspensión y $[\text{MnO}_4^-] = 1 \text{ M}$; B) un hilo de Pt sumergido en una disolución acuosa ácida que contiene $[\text{ClO}_3^-] = 1 \text{ M}$ y $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$.

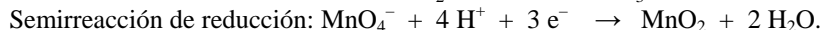
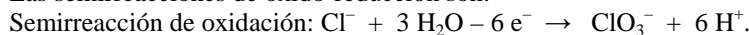
a) Escribe las semirreacciones de oxidación y de reducción y la reacción global, ajustadas por el método del ión-electrón en forma iónica. Indica la especie química que actúa como oxidante y la que actúa como reductora durante el funcionamiento espontáneo de la pila.

b) Dibuja un esquema de la pila en el que estén representadas la semicélula que actúa como ánodo y la que actúa como cátodo, así como el sentido del flujo de electrones durante el funcionamiento de la pila.

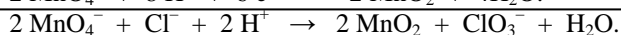
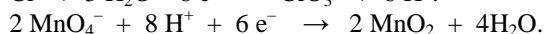
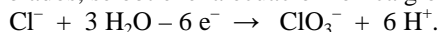
DATOS: $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 1,70 \text{ V}$; $E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-) = 1,45 \text{ V}$.

Solución:

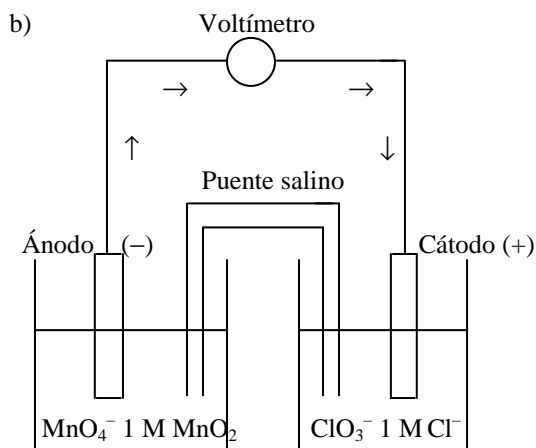
Las semirreacciones de oxido-reducción son:



Multiplicando la semirreacción de reducción por 2 para sumarlas y eliminar los electrones intercambiados, se obtiene la ecuación iónica global ajustada:



La especie química que actúa como oxidante es la que provoca la oxidación de otra, el anión permanganato MnO_4^- , mientras que la especie reductora es la que provoca la reducción de otra especie, el anión cloruro Cl^- .



CUESTIÓN 2.- Para la valoración de una base débil, NH_3 (ac), con un ácido fuerte, HCl (ac), propón, de forma razonada, el indicador que utilizaría para identificar el punto de equivalencia y el cambio de color que observaría. Indica el material de laboratorio en el que colocaría el indicador utilizado.

Indicador	Color (medio ácido)	Intérvalo de pH de cambio de color	Color (medio básico)
Rojo de metilo	Rojo	4,8 - 6	Amarillo
Tornasol	Rojo	5,0 - 8.0	Azul
Fenolftaleína	Incoloro	8,2 - 10,0	Rosa

Solución:

En el punto de equivalencia el pH es inferior a 7 debido a que la sal que se forma produce una hidrólisis ácido.

El mejor indicador a utilizar es el rojo de metilo, cuyo intervalo de viraje incluye el pH del punto de equivalencia (pH desde 4,8 a 6). Se produce un cambio de color desde el amarillo (medio básico) al rojo (medio ácido).

Las gotas de indicador se añadiría al recipiente (erlenmeyer) en el que se coloca la disolución de amoniaco a neutralizar.