

CUESTIÓN 1.- En relación a la afinidad electrónica:

a) Defínela y explica su variación en el sistema periódico.

b) Teniendo en cuenta los datos que se dan a continuación, calcula la afinidad electrónica del I (g) mediante el correspondiente ciclo de Born-Haber.

DATOS: Calor estándar de formación de KI (s) = $-327 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.*

Calor de sublimación de K (s) = $90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.*

Calor de sublimación del I₂ (s) = $62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.*

Energía de disociación de I₂ (g) = $149 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.*

Energía de ionización del K (g) = $418 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Energía reticular del KI (s) = $-633 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

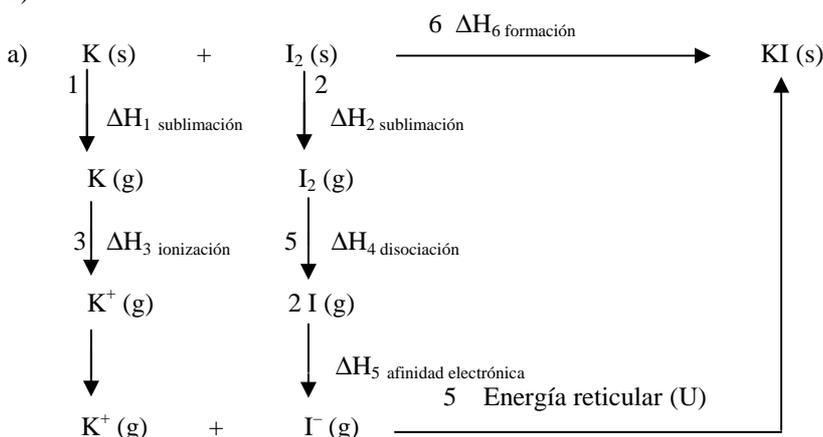
a) Afinidad electrónica es la energía que se desprende cuando un átomo neutro, gaseoso y en su estado electrónico fundamental, acepta un electrón en su nivel más externo, para convertirse en un anión gaseoso en su estado electrónico fundamental. Es la propiedad periódica que mide la tendencia de un átomo para formar un anión.

Es obvio, que mientras mayor sea la ocupación del orbital de valencia p, mayor será la afinidad electrónica de un elemento, pues de esta forma adquiere estructura electrónica de gas noble muy estable. Por ello, al avanzar en un período de izquierda a derecha aumenta esta propiedad,

Esta propiedad se incrementa al avanzar en un período de izquierda a derecha, pues en ese sentido crece la carga nuclear y, en consecuencia, la atracción del núcleo sobre el electrón aceptado.

En los grupos disminuye al bajar en ellos, pues el electrón ganado se sitúa en niveles energéticos más alejados y es menos intensa la atracción nuclear sobre él.

b)



De la expresión de obtención de la energía de formación del KI, se obtiene la afinidad electrónica del I (g), despejándola, sustituyendo valores y operando:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{6f} &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + U \Rightarrow \Delta H_5 = \Delta H_{6f} - (\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + U) \\
 &\Rightarrow \Delta H_5 = -327 - 90 - 62/2 - 418 - 149/2 + 633 = -307,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Resultado: Afinidad electrónica del yodo = $-307,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

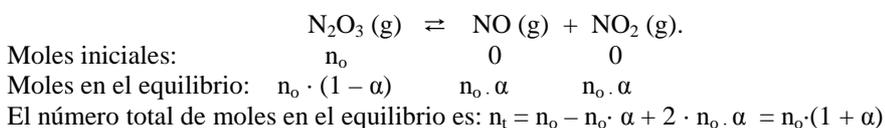
PROBLEMA 1.- El gas N₂O₃ se descompone en los gases NO y NO₂. Se introduce una cantidad de N₂O₃ en un recipiente de volumen constante, y cuando se alcanza el equilibrio a una temperatura dada, la presión parcial del NO₂ es 0,26 atm y la fracción molar del NO es 0,13.

a) Calcula el grado de disociación del N₂O₃.

b) Calcula la constante de equilibrio K_p.

Solución:

a) Llamando n₀ los moles de N₂O₃ (g) que se introducen en el reactor y α al grado de ionización, los moles de cada especie al inicio y en el equilibrio son:



La fracción molar del NO es: $\chi_{NO} = \frac{n_o \cdot \alpha}{n_o \cdot (1 + \alpha)} = \frac{\alpha}{1 + \alpha}$, y como su valor es 0,13, sustituyendo

valores y operando se tiene para el grado de ionización el valor: $0,13 = \frac{\alpha}{1 + \alpha}$, de donde $\alpha = 0,15$.

b) La presión parcial del NO₂ y la del NO son la misma, 0,26 atm, y como esta es la fracción molar por la presión total, de cualquiera de ellas puede determinarse la presión total. En efecto:

$$P(\text{NO}) = P_t \cdot \chi(\text{NO}) \text{ de donde } P_t = \frac{P(\text{NO})}{\chi(\text{NO})} = \frac{0,26}{\frac{0,15}{1+0,15}} = 2 \text{ atm.}$$

$$\text{La presión parcial del N}_2\text{O}_3 \text{ es: } P(\text{N}_2\text{O}_3) = P_t \cdot \chi(\text{N}_2\text{O}_3) = P_t \cdot \frac{1-\alpha}{1+\alpha} = 2 \text{ atm} \cdot \frac{1-0,15}{1+0,15} = 1,48 \text{ atm.}$$

Llevando las presiones parciales a la ecuación de la constante de equilibrio K_p y operando, se obtiene su

$$\text{valor: } K_p = \frac{P(\text{NO}) \cdot P(\text{NO}_2)}{P(\text{N}_2\text{O}_3)} = \frac{0,26^2}{1,48} = 0,0457.$$

Resultado: a) $\alpha = 0,15 = 15 \%$; b) $K_p = 0,0457$.

PROBLEMA 2.- Se mezclan 100 mL de una disolución 0,1 M de ácido nitroso, HNO₂, con 150 mL de otra disolución que contiene 9,4 g de HNO₂ por litro de disolución.

a) **Calcula el pH de la disolución resultante, si los volúmenes son aditivos.**

b) **Justifica, a partir de la K_a, cómo afectaría al grado de disociación la adición de agua a temperatura constante.**

DATOS: K_a = 5,6 · 10⁻⁴.

Solución:

a) Los moles de HNO₂ en cada una de las disoluciones de HNO₂ que se quieren mezclar son:

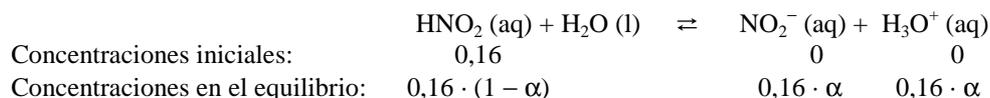
$$n(\text{HNO}_2) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,01 \text{ moles};$$

$n'(\text{HNO}_2) = 9,4 \text{ g}/47 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,2 \text{ moles}$, que al encontrarse disueltos en 1 L de disolución proporciona a ésta la concentración 0,2 M, luego, en el volumen que se toma los moles que presentes son: $n' = M' \cdot V' = 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,15 \text{ L} = 0,03 \text{ moles}$.

Al mezclar ambas disoluciones se obtiene una que contiene 0,004 moles totales de HNO₂, disueltos en un volumen total de 250 mL, siendo la concentración de la disolución mezcla:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,04 \text{ moles}}{0,250 \text{ L}} = 0,16 \text{ M.}$$

Llamando α al grado de disociación, la concentración de las distintas especies al inicio y en el equilibrio es:



Llevando estas concentraciones a la constante de acidez del ácido, K_a, y operando aparece una ecuación de segundo grado, que resuelta proporciona el valor real del grado de ionización α , a partir del cuál se determina la concentración de los iones oxonios y de estos el pH de la disolución mezcla. En

$$\text{efecto: } K_a = \frac{[\text{NO}_2^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]} \Rightarrow 5,6 \cdot 10^{-4} = \frac{0,16^2 \cdot \alpha^2}{0,16 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow 0,16 \cdot \alpha^2 + 5,6 \cdot 10^{-4} \cdot \alpha - 5,6 \cdot 10^{-4} = 0, \text{ cuya}$$

solución es $\alpha = 0,0576 = 5,76 \%$.

La concentración de iones oxonios, H₃O⁺, es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,16 \cdot \alpha = 0,16 \cdot 0,0576 = 0,009216 \text{ M}$, y el pH de la disolución es: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,009216 = 2,035$.

b) La adición de agua a la disolución hace que decrezca la concentración del ácido, y al suprimir α frente a 1 en el denominador de la expresión de la constante de equilibrio. K_a, resulta que su valor sería

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}}, \text{ que pone en evidencia que la dilución de la disolución del ácido incrementa su ionización, es}$$

decir, α se hace mayor.

Resultado: a) pH = 2,04; b) La adición de agua disminuye la ionización del ácido.

PROBLEMA 3.- Se pasa una corriente de 50 A con un rendimiento del 75 % a través de una celda electrolítica que contiene 305,9 g de Al_2O_3 fundido. En el electrodo en el que se deposita el aluminio ocurre la siguiente reacción: $\text{Al}^{3+}(\text{l}) \rightarrow \text{Al}(\text{s})$.

- Completa la reacción y nombra dicho electrodo.
- Calcula el tiempo necesario para depositar todo el aluminio.

Solución:

a) La reacción completa que se produce es: $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{f}) \rightarrow 2 \text{Al}^{3+}(\text{l}) + 3 \text{O}^{2-}(\text{l})$.

La reacción de reducción del catión Al^{3+} tiene lugar en el cátodo.

Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:

Semirreacción de reducción: $\text{Al}^{3+}(\text{l}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$.

Semirreacción de oxidación: $2 \text{O}^{2-} - 4 \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g})$.

Multiplicando la semirreacción de reducción por 4 y la de oxidación por 3, y sumándolas, se eliminan los electrones intercambiados y se obtiene la reacción iónica ajustada:

$4 \text{Al}^{3+}(\text{l}) + 12 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{Al}(\text{s})$.

$6 \text{O}^{2-} - 12 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{O}_2(\text{g})$.

$4 \text{Al}^{3+}(\text{l}) + 6 \text{O}^{2-}(\text{l}) \rightarrow 4 \text{Al}(\text{s}) + 3 \text{O}_2(\text{g})$

b) Los moles de Al_2O_3 contenidos en la celda electrolítica son: $305,9 \text{ g } \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol}}{102 \text{ g}} = 3 \text{ moles}$.

La estequiometría de la reacción indica que 1 mol del sólido Al_2O_3 producen 2 moles del catión $\text{Al}^{3+}(\text{l})$, los moles de cationes presentes en la cuba electrolítica son:

$3 \text{ moles } \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{2 \text{ moles } \text{Al}^{3+}}{1 \text{ mol } \text{Al}_2\text{O}_3} = 6 \text{ moles } \text{Al}^{3+}$.

Ahora bien, como el rendimiento es del 75 %, lo que realmente se deposita en el cátodo como aluminio sólido son: $6 \text{ moles } \text{Al}(\text{s}) \cdot \frac{75}{100} = 4,5 \text{ moles de Al}$.

A partir de la ecuación deducida de las leyes de Faraday, se obtiene el tiempo que se necesita para depositar en el cátodo la masa de aluminio antes indicada. La semirreacción de reducción es:

Cátodo: $\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$.

$$t = \frac{n \cdot z \cdot F}{I} = \frac{4,5 \cdot 3 \cdot 96500 \text{ A} \cdot \text{s}}{50 \text{ A}} = 26.055 \text{ s} = 7,24 \text{ h.}$$

Resultado: b) $t = 26.055 \text{ s} = 7,24 \text{ h}$.

PROBLEMA 4.- En un recipiente de 10 L se introduce una mezcla de 4 moles de nitrógeno y 12 moles de hidrógeno. Se eleva la temperatura hasta 1.000 K y se establece el siguiente equilibrio:

$\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$. En ese instante, se observa que hay 0,8 moles de amoníaco en la mezcla gaseosa. Calcula:

- La constante de equilibrio K_c .
- La constante K_p y la presión total de la mezcla gaseosa en equilibrio.
- Las presiones parciales de los componentes en el equilibrio.

Solución:

a) Llamando x a los moles de N_2 que se ionizan, los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas sustancias son:

	$\text{N}_2(\text{g})$	$+ 3 \text{H}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2 \text{NH}_3(\text{g})$	
Moles iniciales:	4	12		0	
Moles en el equilibrio:	$4 - x$	$12 - 3x$		$2 \cdot x = 0,8$	$\rightarrow x = 0,4 \text{ moles}$
	3,6 moles	10,8 moles			

La concentración de las distintas especies en el equilibrio es:

$$[\text{N}_2] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{3,6 \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 0,36 \text{ M}; \quad [\text{H}_2] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{10,8 \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 1,08 \text{ M};$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,8 \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 0,08 \text{ M.}$$

Llevando estos valores de concentración a la constante de equilibrio K_c y operando se tiene su valor: $K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{0,08^2}{0,36 \cdot 1,08^3} = 1,4 \cdot 10^{-2}$.

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 $n = \text{moles de productos} - \text{moles de reactivos} = 2 - 4 = -2$.

$$\text{Luego, } K_p = 0,014 \cdot (0,082 \cdot 1000)^{-2} = \frac{0,014}{(0,082 \cdot 1000)^2} = 2,1 \cdot 10^{-6}.$$

La presión total en el equilibrio es: $P_t \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow$

$$P_t = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{14,48 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1.000 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 118,7 \text{ atm.}$$

c) Conocidos los moles de cada una de las especies en el equilibrio, llevándolas a la ecuación de estado de los gases ideales, en las condiciones que se exponen, y operando se obtienen los valores de las presiones parciales de cada componente del equilibrio:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{N}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{3,6 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1.000 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 29,52 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{n(\text{H}_2) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{10,8 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1.000 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 88,56 \text{ atm}$$

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{n(\text{NH}_3) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,08 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1.000 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 0,656 \text{ atm.}$$

Resultado: a) $K_c = 1,4 \cdot 10^{-2}$; b) $K_p = 2,1 \cdot 10^{-6}$; $P_t = 118,7 \text{ atm}$. c) $P_p(\text{N}_2) = 29,52 \text{ atm}$; $P_p(\text{H}_2) = 88,56 \text{ atm}$; $P_p(\text{NH}_3) = 0,656 \text{ atm}$.

PROBLEMA 5.- El equilibrio de solubilidad del sulfuro de plomo es el siguiente:

$\text{PbS (s)} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} (\text{ac}) + \text{S}^{2-} (\text{ac})$. Justifica numéricamente las siguientes cuestiones:

a) Precipitará PbS cuando se mezclen 10^{-3} moles de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ con 10^{-5} moles de Na_2S en 10 L de agua.

b) ¿Qué compuesto es más soluble en agua el CuS o el PbS?

DATOS: $K_{ps}(\text{PbS}) = 1,0 \cdot 10^{-29}$; $K_{ps}(\text{CuS}) = 4,0 \cdot 10^{-18}$.

Solución:

a) La sal nitrato de plomo, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, se encuentra totalmente ionizada en agua, por lo que la concentración de iones plomo, Pb^{2+} , en la disolución que se forma es:

$$[\text{Pb}^{2+}] = \text{moles/litro} = 10^{-3} \text{ moles}/10 \text{ L} = 10^{-4} \text{ M. (1 mol } \text{Pb}^{2+} \text{ por 1 mol sal)}$$

La concentración de iones sulfuro, S^{2-} en los 10 L de disolución de sulfuro de sodio, Na_2S , sal totalmente ionizada, es: $[\text{S}^{2-}] = 10^{-5} \text{ moles}/10 \text{ L} = 10^{-6} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$.

Llevando las concentraciones anteriores al producto iónico de la sal PbS y operando se obtiene su valor: $Q_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 10^{-4} \text{ M} \cdot 10^{-6} \text{ M} = 10^{-10} \text{ M}$, que comparada con el valor de la constante de solubilidad, se comprueba que es bastante mayor, $Q_{ps} \gg P_{ps}$, lo que pone de manifiesto que se produce precipitación de la sal PbS.

b) El equilibrio de solubilidad del sulfuro de cobre (II) es: $\text{CuS (s)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} (\text{ac}) + \text{S}^{2-} (\text{ac})$.

La sal con menor valor de su producto de solubilidad es el más insoluble, luego, el CuS es el más soluble por tener un producto de solubilidad mayor. En efecto, la estequiometría de sus equilibrios de solubilidad es la misma, 1 mol de sal produce 1 mol de catión y 1 mol de anión, es decir, se producen los mismos moles de los iones Pb^{2+} , Cu^{2+} y S^{2-} .

Al ser la solubilidad de las sales la misma que la de los iones, y determinarse por la raíz cuadrada del producto de solubilidad, $S = \sqrt{K_{ps}}$, se observa que la de mayor valor es la solubilidad del CuS, lo que indica que es esta sal la más soluble. En efecto:

$$S(\text{PbS}) = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-29}} = \sqrt{10 \cdot 10^{-30}} = 3,16 \cdot 10^{-15} \text{ M};$$

$$S'(\text{CuS}) = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{4,0 \cdot 10^{-18}} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ M};$$

Como $S' \gg S$, es la sal CuS la más soluble.

Resultado: a) al ser $Q_{ps} \gg K_{ps}$, hay precipitación; b) Al ser $S'(\text{CuS}) \gg S(\text{PbS})$, la sal de cobre es la más soluble.

CUESTIÓN 4.- Utilizando los siguientes valores de los potenciales normales de reducción: $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$.

Justifica razonadamente y escribe las reacciones necesarias para su explicación.

a) La espontaneidad o no espontaneidad de la reacción química:



b) Si se obtendrá o no hidrógeno gaseoso al mezclar estaño metálico y HCl (ac) 1 M.

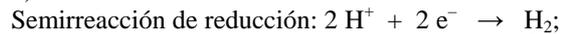
c) Lo que ocurre al añadir unas limaduras de hierro en una disolución acuosa de CuSO_4 .

Solución:

a) Una reacción de oxido-reducción es espontánea si su potencial o fuerza electromotriz es mayor que cero, y éste se obtiene sumando los potenciales estándar de reducción de las semirreacciones de reducción y de oxidación, es decir:

$E^\circ_{\text{reacción}} = E^\circ_{\text{reducción}} + E^\circ_{\text{oxidación}} = -0,14 \text{ V} + 0,34 \text{ V} = 0,20 \text{ V}$. La reacción es espontánea por ser su potencial superior a cero, obteniéndose estaño metálico y el catión cobre.

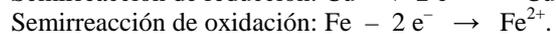
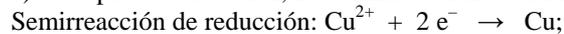
b) las semirreacciones de oxido-reducción son:



El potencial de la reacción es: $E^\circ_{\text{reac}} = E^\circ_{\text{reduc}} + E^\circ_{\text{oxid}} = 0,0 \text{ V} + (-0,14 \text{ V}) = -0,14 \text{ V}$.

La reacción no es espontánea por ser su potencial negativo, lo que indica que no se obtiene hidrógeno.

c) Si se produce reacción, las semirreacciones serían:



El potencial de la reacción es: $E^\circ_{\text{reac}} = E^\circ_{\text{reduc}} + E^\circ_{\text{oxid}} = 0,34 \text{ V} + (-0,44 \text{ V}) = -0,10 \text{ V}$. el proceso no es espontáneo y no tiene lugar la reacción

$$E^\circ_{\text{reacción}} = E^\circ_{\text{cátodo (reducción)}} + E^\circ_{\text{ánodo oxidación}} = E^\circ_{\text{Zn}} + E^\circ_{\text{Cu}}.$$