

PROBLEMA A 1.- Contesta razonadamente las siguientes preguntas para los ácidos: HNO₂, HF y HCN.

a) Suponiendo disoluciones acuosas de igual concentración de cada una de ellas, explica cuál presenta menor pH.

b) Justifica y ordena de mayor a menor basicidad las bases conjugadas.

c) Obtén el pH de una disolución acuosa 0,2 M de HCN.

DATOS. $K_a(\text{HNO}_2) = 4,5 \cdot 10^{-4}$; $K_a(\text{HF}) = 7,1 \cdot 10^{-4}$; $K_a(\text{HCN}) = 4,9 \cdot 10^{-10}$.

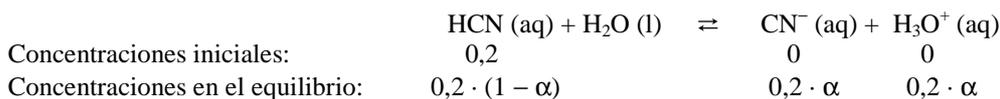
Solución:

a) El pH de una disolución indica la mayor o menor acidez de la misma. Mientras menor sea el valor del pH de la disolución mayor es su acidez y, por tanto, mayor el valor de su constante ácida. Luego, al ser la constante ácida del HF la de mayor valor, este es el ácido más fuerte y, por ello, el de menor pH.

b) La basicidad de una disolución viene dada por el valor de su constante de basicidad K_b . La constante de basicidad de una base conjugada viene se obtiene de la relación: $K_b = \frac{K_w}{K_a}$, lo que pone de

manifiesto que la basicidad de las bases conjugadas es función inversa de la constante de acidez de la disolución, es decir, que a mayor valor de K_a , disolución más ácida, corresponde el menor valor de la constante de basicidad de su base conjugada, K_b . Luego, el orden de mayor a menor basicidad de las bases conjugadas de las disoluciones propuestas es: $K_b \text{CN}^- > K_b \text{NO}_2^- > K_b \text{F}^-$.

c) Si el grado de disociación es α , tanto por uno de moles disociados, la concentración al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:



Sustituyendo estas concentraciones en la constante de acidez del ácido, despreciando α en el denominador por ser menor que 1, y operando se tiene:

$$K_a = \frac{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]} \Rightarrow 4,9 \cdot 10^{-10} = \frac{0,2^2 \cdot \alpha^2}{0,2 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{4,9 \cdot 10^{-10}}{0,2}} = 4,95 \cdot 10^{-5}$$

La concentración de iones oxonios, H_3O^+ , es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,2 \cdot \alpha = 0,2 \cdot 4,95 \cdot 10^{-5} = 10^{-5} \text{ M}$, siendo el valor del pH de la disolución: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-5} = 5,0$.

Resultado: a) El HF; b) $K_b \text{CN}^- > K_b \text{NO}_2^- > K_b \text{F}^-$; c) pH = 5,0.

PROBLEMA A 2.- Se mezclan 0,2 L de disolución de nitrato de bario 0,1 M con 0,1 L de disolución de fluoruro de potasio 0,4 M. Considera los volúmenes aditivos.

a) Escribe el equilibrio de solubilidad que tiene lugar, detallando el estado de todas las especies.

b) Justifica numéricamente la precipitación del fluoruro de bario.

c) Explica si aumenta, disminuye o no varía la solubilidad del fluoruro de bario cuando se le añade una disolución de ácido fluorhídrico.

DATO. $K_{ps} = 1,0 \cdot 10^{-6}$.

Solución:

a) El nitrato de bario y el fluoruro de potasio son sales muy solubles y, por ello, se encuentran totalmente disociadas en sus iones, siendo los iones que deben aparecer en la mezcla de disoluciones, Ba^{2+} , NO_3^- , K^+ y F^- . Ahora bien, al ser el fluoruro de bario una sal poco soluble en agua, según pone de manifiesto el valor del producto de solubilidad aportado, el equilibrio de solubilidad que se pide es el de la sal poco soluble sulfuro de bario: $\text{BaF}_2 \text{ (s)} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} \text{ (ac)} + 2\text{F}^- \text{ (ac)}$ exceso s 2s.

b) El volumen total de la disolución formada es $V = 0,2 \text{ L} + 0,1 \text{ L} = 0,3 \text{ L}$. Los moles de los iones Ba^{2+} y F^- en la disolución mezcla son:

$$\text{Moles totales de } \text{Ba}^{2+} = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,2 \text{ L} = 0,02 \text{ moles.}$$

$$\text{Moles de iones } \text{F}^- = M \cdot V = 0,4 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,04 \text{ moles.}$$

La concentración de ambos iones en la nueva disolución es:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,02 \text{ moles}}{0,3 \text{ L}} = 0,067 \text{ M}; \quad [\text{F}^-] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,04 \text{ moles}}{0,3 \text{ L}} = 0,13 \text{ M};$$

El producto de solubilidad se obtiene de la expresión: $K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = 0,067 \cdot 0,13^2 = 0,000113 = 1,13 \cdot 10^{-4}$, que resulta ser mayor que el propuesto, lo que pone de manifiesto que los iones no se encuentran en equilibrio, sino que precipita el fluoruro de bario.

c) La adición de HF (ac), ácido débil, hace que se incremente, debido a su pequeña ionización, la concentración de los iones F^- , lo que provoca que el equilibrio, según la ley de Le Châtelier, para mantener constante el producto de solubilidad, haga disminuir la concentración de iones Ba^{2+} , desplazándose hacia la izquierda, provocando una disminución de la solubilidad de la sal.

En resumen, la solubilidad del hidróxido de BaF_2 disminuye al agregar una disolución de ácido fluorhídrico.

Resultado: b) Al ser $K_{ps} >$ propuesto se produce precipitación del BaF_2 ; c) Disminuye.

CUESTIÓN A 4.- Se construye una pila formada por un electrodo de zinc, sumergido en una disolución 1 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y conectado por un puente salino con un electrodo de cobre, sumergido en una disolución 1 M de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

a) Ajusta las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo, y la reacción iónica global.

b) Escribe la notación de la pila y detalla para qué sirve el puente salino.

c) Indica en qué sentido circula la corriente en el conductor eléctrico.

d) Indica en qué electrodo se deposita cobre.

DATOS. $E^\circ(\text{V}): \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76 \text{ V}; \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V}.$

Solución:

a) En el ánodo se produce la oxidación, y en el cátodo la reducción. De acuerdo a los potenciales de reducción estándar proporcionados, el potencial de reducción es mayor para el Cu, de modo que se reduce el Cu y se oxida el Zn. Oxidación, ánodo: $\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^-$. Reducción, cátodo: $\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$. La reacción iónica global es $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + \text{Cu}(\text{s})$

b) $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$. La función del puente salino es conectar ambas semiceldas manteniéndolas eléctricamente neutras para que no acumulen carga que detendría sus reacciones.

c) El sentido de la circulación de corriente en el conductor eléctrico es desde el cátodo hacia el ánodo (el sentido de la corriente eléctrica es por convenio opuesto al sentido de la circulación de electrones, que van del ánodo (en la oxidación se producen electrones) al cátodo (en la reducción se consumen electrones)).

d) El cobre se deposita en el cátodo, que es donde se reducen los iones Cu^{2+} de la disolución.

CUESTIÓN B 2.- La ecuación de velocidad de la reacción $\text{CO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$ es $v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$. Justifica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

a) La velocidad de desaparición de ambos reactivos es la misma.

b) Las unidades de la constante de velocidad son: $\text{mol} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

c) La velocidad de la reacción aumenta al duplicar la concentración inicial de $\text{CO}(\text{g})$.

d) En esta reacción en particular, la constante de velocidad no depende de la temperatura, porque la reacción se produce en fase gaseosa.

Solución:

a) Verdadera. La velocidad de desaparición de reactivos es $-\text{d}[\text{CO}]/\text{dt} = -\text{d}[\text{NO}_2]/\text{dt}$. Ambos se desaparecen a la misma velocidad debido a que tienen el mismo coeficiente estequiométrico.

b) Falsa. De acuerdo a la ecuación de velocidad proporcionada $v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$, dado que las unidades de velocidad son $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y las de concentración $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, para que sea consistente en dimensiones las unidades de k deben ser $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

c) Falsa. De acuerdo a la ecuación de velocidad proporcionada $v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$, la reacción es de orden 0 respecto a CO, por lo que la variación de concentración de CO no afecta a la velocidad.

d) Falsa. La constante de velocidad siempre depende de la temperatura según la ecuación de Arrhenius $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$.

PROBLEMA B 1.- Se puede obtener cloro gaseoso en la oxidación del ácido clorhídrico con ácido nítrico, produciéndose también dióxido de nitrógeno y agua.

a) Indica cuál es la especie oxidante y cuál la reductora. Ajusta la reacción iónica global y la reacción molecular por el método del ión-electrón.

b) Sabiendo que el rendimiento de la reacción es del 82 %, calcula el volumen de cloro que se obtiene a 25 °C y 1,0 atm, cuando reaccionan 600 mL de una disolución 2,0 M de HCl con ácido nítrico en exceso.

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

Solución:

a) El nitrógeno pasa del estado de oxidación + 5 en el ión nitrato NO_3^- al estado de oxidación + 4 en el NO_2 , reduciéndose. La especie oxidante es el ion nitrato NO_3^- . El cloro pasa del estado de oxidación - 1 en el ión Cl^- al estado de oxidación 0 en Cl_2 , se oxida. La especie reductora es el ión cloruro Cl^- .

Semirreacción de oxidación: $2 \text{Cl}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$.

Semirreacción reducción: $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Sumando ambas semirreacciones, después de multiplicar la segunda por 2, se eliminan los electrones ganados y perdidos por el nitrato y el cloruro, quedando la ecuación iónica ajustada:

$2 \text{Cl}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$.

$2 \text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

$2 \text{Cl}^- + 2 \text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$; y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, queda esta ajustada: $2\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

b) Los moles de ácido HCl que reaccionan son: $n(\text{HCl}) = M \cdot V = 2,0 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,6 \text{ L} = 1,2$ moles.

La estequiometría de la reacción indica que 2 moles de HCl reaccionan con 2 moles de HNO_3 para producir 1 mol de Cl_2 , luego si se parte de 1,2 moles de HCl, los moles que se obtendrán de Cl_2 según el rendimiento de la reacción son: $n(\text{Cl}_2) = 1,2 \text{ moles HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ moles HCl}} \cdot \frac{82}{100} = 0,492$ moles, a los

que corresponden el volumen: $V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,492 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 12,02 \text{ L}$.

Resultado: b) $V = 12,02 \text{ L}$ de Cl_2 .

PROBLEMA B 2.- En un reactor de 25,0 L a 440 °C, se introducen 5,0 mol de hidrógeno y 2,0 mol de nitrógeno, obteniéndose 50,0 g de NH_3 (g) cuando se alcanza el equilibrio 3H_2 (g) + N_2 (g) \rightleftharpoons 2 NH_3 (g).

a) Expresa el número de moles en equilibrio de los reactivos y del producto, en función de x (cambio de concentración en mol), y calcula sus valores.

b) Obtén los valores de K_c y K_p .

c) Razona cómo se modifica el equilibrio si la reacción transcurre a la misma temperatura, pero aumenta la presión total.

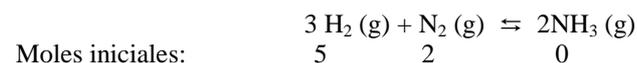
DATOS. $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $A_r(\text{H}) = 1,0 \text{ u}$; $A_r(\text{N}) = 14,0 \text{ u}$.

Solución:

a) Los moles de NH_3 que se obtienen en el equilibrio son:

$$n(\text{NH}_3) = \frac{g}{\text{masa molar}} = \frac{50 \text{ g}}{17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,94 \text{ moles.}$$

Llamando x a los moles de hidrogeno y nitrógeno que reaccionan, los moles de cada especie al inicio y en el equilibrio son:



$$\text{Moles en el equilibrio:} \quad 5 - 3x \quad 2 - x \quad 2x = 2,94 \text{ moles} \rightarrow x = \frac{2,94 \text{ moles}}{2} = 1,47 \text{ moles.}$$

Luego, los moles de cada especie en el equilibrio, sabiendo que de NH_3 Hay 1,47 moles, son:

De $\text{H}_2 = 5 - 3 \cdot 1,47 = 0,59$ moles; de $\text{N}_2 = 2 - 1,47 = 0,53$ moles.

b) La concentración de cada especie en el equilibrio es: $[\text{H}_2] = \frac{0,59 \text{ moles}}{25 \text{ L}} = 0,0236 \text{ M}$;

$$[\text{N}_2] = \frac{0,53 \text{ moles}}{25 \text{ L}} = 0,0212 \text{ M}; \quad [\text{NH}_3] = \frac{2,94 \text{ moles}}{25 \text{ L}} = 0,12 \text{ M.}$$

Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio K_c y operando se obtiene su valor:

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 \cdot [N_2]} = \frac{0,12^2}{0,0236^3 \cdot 0,0212} = 91.294,6$$

De la relación entre las constantes de equilibrio K_c y K_p se determina el valor de esta:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \text{ donde } \Delta n = 2 - 4 = -2, \text{ luego, } K_p = 91.294,6 \cdot (0,082 \cdot 713)^{-2} = \frac{91.294,6}{(0,082 \cdot 713)^2} = 27,71.$$

c) Si aumenta la presión manteniéndose la temperatura el equilibrio, según Le Châtelier, se desplaza oponiéndose a esta alteración, en el sentido en el que aparece un menor número de moles, hacia la derecha, es decir, hacia los productos de reacción.

Resultado: a) $NH_3 = 1,47$ moles; $H_2 = 0,59$ moles; $N_2 = 0,53$ moles ; b) $K_c = 91.294,6$; $K_p = 27,71$;
c) El equilibrio se desplaza hacia los productos de reacción.

CUESTIÓN B 5.- La fórmula molecular $C_4H_8O_2$, ¿a qué sustancia o sustancias de las propuestas a continuación corresponde? Justifica la respuesta escribiendo en cada caso su fórmula semidesarrollada y molecular.

- a) **Ácido butanoico** b) **Butanodial.** c) **Propanoato de metilo.**
d) **Ácido metilpropanoico.**

Solución:

Escribimos la fórmula semidesarrollada y molecular de los 4 compuestos y comprobamos las que se corresponden con la del enunciado $C_4H_8O_2$:

- a) **Ácido butanoico:** $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$, fórmula $C_4H_8O_2$, sí se corresponde. b) **Butanodial:** $CHO-CH_2-CH_2-CHO$, fórmula $C_4H_6O_2$, no se corresponde.
c) **Propanoato de metilo:** $CH_3-CH_2-COO-CH_3$, fórmula $C_4H_8O_2$, se corresponde.
d) **Ácido metilpropanoico:** $CH_3-CH(CH_3)-COOH$, fórmula $C_4H_8O_2$, se corresponde.