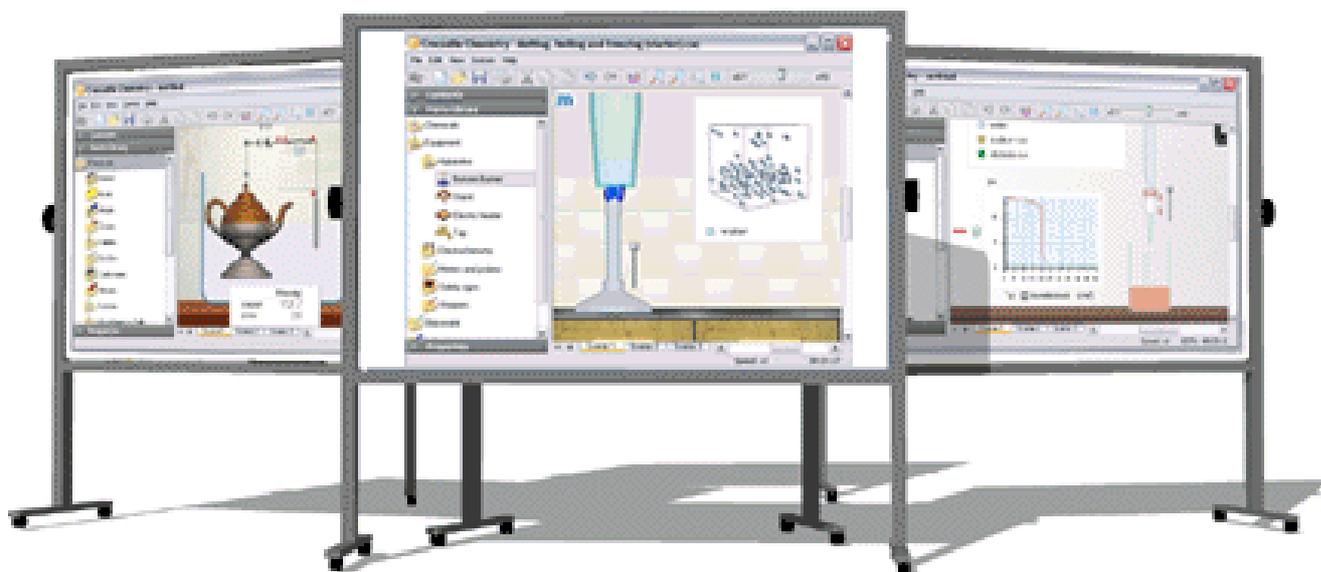


QUÍMICA 2º DE BAC



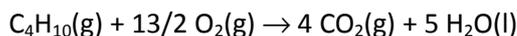
Cuestiones y problemas resueltos

TEMAS 1 a 3. TERMOQUÍMICA, CINÉTICA QUÍMICA Y EQUILIBRIO QUÍMICO

1. El gas butano (C_4H_{10}), que se expende en bombonas es el combustible más utilizado en España para cocinar.

a) Determina su entalpía de combustión en kJ/mol, sabiendo que se forma dióxido de carbono y agua líquida en la reacción.

$$\Delta H_f^\circ[CO_2(g)] = -394 \text{ kJ/mol}; \Delta H_f^\circ[H_2O(l)] = -286 \text{ kJ/mol}; \Delta H_f^\circ[C_4H_{10}(g)] = -126 \text{ kJ/mol}$$



Utilizando los datos de las entalpías de formación y teniendo en cuenta que la entalpía de formación de las sustancias simples se toma como referencia y es 0:

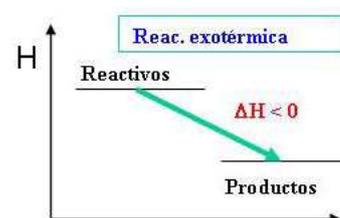
$$\Delta H_r = 4 \text{ mol } \Delta H_f^\circ(CO_2) + 5 \text{ mol } \Delta H_f^\circ(H_2O) - 1 \text{ mol } \Delta H_f^\circ(C_4H_{10})$$

$$\Delta H_r = 4 \text{ mol } (-394 \text{ kJ mol}^{-1}) + 5 \text{ mol } (-286 \text{ kJ mol}^{-1}) - 1 \text{ mol } (-126 \text{ kJ mol}^{-1}) = -2880 \text{ kJ}$$

$$\text{Por tanto, } \Delta H_r[C_4H_{10}(g)] = -2880 \text{ kJ/mol}$$

b) ¿El proceso es endo o exotérmico? Relaciona las variaciones de energía química y térmica producidas al quemarse el butano y dibuja el diagrama energético del proceso.

El proceso es exotérmico, ya que $\Delta H < 0$, por lo que los productos tienen menos energía química que los reactivos. En consecuencia, la energía térmica aumenta, ya que se desprenden 2880 kJ en forma de calor por cada mol de butano que se quema.



c) El metano, CH_4 , es el principal componente del gas ciudad. Ha sido noticia debido a los problemas generados por el almacenamiento de gas en la costa levantina (proyecto CASTOR). El poder calorífico del metano es de 55,6 kJ/g. ¿Qué combustible proporciona más calor por unidad de masa, el metano o el butano?

Para poder hacer la comparación hay que calcular el poder calorífico del butano. Teniendo en cuenta que cada mol (58 g) producen 2880 kJ.

$$Q = 2880 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \frac{1 \text{ mol}}{58 \text{ g}} = 49,7 \frac{\text{kJ}}{\text{g}}$$

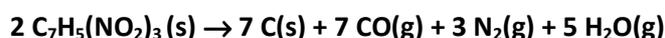
Es decir, por unidad de masa el metano proporciona más calor que el butano.



d) La combustión del butano no se observa hasta que se inicia con una cerilla o con una chispa eléctrica. ¿Puedes afirmar que es un proceso no espontáneo?

El proceso es espontáneo, ya que lo favorecen los factores energético (proceso exotérmico) y entrópico (aumenta el desorden). Sin embargo, es tan lento que resulta inapreciable debido a que hay una barrera de energía muy alta que deben superar los reactivos para que se produzca la combustión. La energía necesaria la aportan las cerillas o las chispas eléctricas.

2. El trinitrotolueno (TNT), de fórmula $C_7H_5(NO_2)_3$, es un explosivo muy potente que presenta como ventaja frente a la nitroglicerina su mayor estabilidad en caso de impacto. La descomposición explosiva del TNT se puede representar mediante la ecuación:



a) Determina el valor de la entalpía de reacción por mol de TNT.

$$\Delta H_f(H_2O(g)) = -242 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H_f(CO(g)) = -111 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H_f(CO_2(g)) = -394 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{TNT(s)}) = -62 \text{ kJ/mol}$$

Utilizando los datos de las entalpías de formación y teniendo en cuenta que la entalpía de formación de las sustancias simples se toma como referencia y es 0:

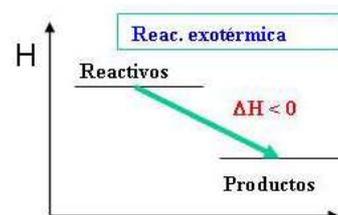
$$\Delta H_r = 7 \text{ mol } \Delta H_f^\circ(\text{CO}) + 5 \text{ mol } \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 2 \text{ mol } \Delta H_f^\circ(\text{TNT})$$

$$\Delta H_r = 7 \text{ mol } (-111 \text{ kJ mol}^{-1}) + 5 \text{ mol } (-242 \text{ kJ mol}^{-1}) - 1 \text{ mol } (-62 \text{ kJ mol}^{-1}) = -1863 \text{ kJ (por 2 moles de NT)}$$

$$\text{Por tanto, } \Delta H_r^\circ[\text{TNT}] = -931,5 \text{ kJ/mol}$$

b) Indica el carácter térmico del proceso y representa su diagrama entálpico.

El proceso es exotérmico, ya que $\Delta H < 0$, por lo que los productos tienen menos energía química que los reactivos. En consecuencia, la energía térmica aumenta, ya que se desprenden 931,5 kJ en forma de calor por cada mol de TNT que explota.



c) ¿Cómo es ΔS en la reacción? ¿A qué se debe?

Dado que se descompone un sólido para producir una gran cantidad de gas (15 moles por cada 2 de TNT), el desorden y la entropía aumentan notablemente, por lo que $\Delta S > 0$.

d) El proceso es muy espontáneo a temperatura ambiente. Justifícalo.

Para que un proceso sea espontáneo debe cumplirse que $\Delta G < 0$, siendo $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Como los dos factores favorecen la espontaneidad del proceso ($\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$), siempre es espontáneo.

e) Sin embargo, es necesario provocar la reacción mediante un mecanismo de inicio para que el TNT explote. ¿Por qué?

El proceso es espontáneo pero muy lento, inapreciable a temperatura ambiente, debido a que hay una barrera de energía muy alta que deben superar los reactivos para que se produzca la explosión. La energía necesaria la aporta el mecanismo detonador del explosivo.

f) Si en una explosión se han formado 100 litros de nitrógeno medidos a 27 °C y 3 atm, determina la cantidad de calor intercambiada en el proceso ($R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

Aplicando la ecuación de los gases $PV = nRT$ para determinar la cantidad de sustancia formada de nitrógeno:

$3 \text{ atm } 100 \text{ L} = n \cdot 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 300 \text{ K}$ de donde $n = 12,2 \text{ mol}$ de nitrógeno. Como se desprenden 1863 kJ por cada 3 mol de nitrógeno formados, el calor desprendido es:

$$Q = 12,2 \text{ mol} \frac{1863 \text{ kJ}}{3 \text{ mol}} = 7573 \text{ kJ}$$

3. Fíjate en la reacción de síntesis del metanol $\text{CO(g)} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH(l)}$.

Energías de enlace en kJ/mol: C-C: 348; C-O: 360; C-H: 412; H-H: 436; O-H: 463; O=O: 496; C=O: 743

a) ¿Qué significado tiene el dato de la energía de enlace C=O?

Que para romper un mol de enlaces C=O hay que comunicar 743 kJ.

b) Detallando el mecanismo del proceso, calcula la entalpía de reacción por mol de metanol formado.

La reacción ajustada es $\text{CO(g)} + 2 \text{ H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH(l)}$.

En la reacción se rompen un enlace C=O (debe ser doble, ya que el oxígeno tiene valencia II) y dos enlaces H-H, formándose tres enlaces C-H, un enlace C-O y un enlace O-H.

Por tanto, teniendo en cuenta que para romper enlaces hay que comunicar energía y que cuando se forman enlaces se desprende:

$$\Delta H_r = 1 \text{ mol } E(\text{C=O}) + 2 \text{ mol } E(\text{H-H}) - 3 \text{ mol } E(\text{C-H}) - 1 \text{ mol } E(\text{C-O}) - 1 \text{ mol } E(\text{O-H})$$

$$\Delta H_r = 1 \text{ mol } 743 \text{ kJ mol}^{-1} + 2 \text{ mol } 436 \text{ kJ mol}^{-1} - 3 \text{ mol } 412 \text{ kJ mol}^{-1} - 1 \text{ mol } 360 \text{ kJ mol}^{-1} - 1 \text{ mol } 463 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r = -444 \text{ kJ}$$

Alternativamente, puede considerarse que se rompe el segundo enlace entre el carbono y el oxígeno, en lugar de romperse los dos y formarse después uno, pero el resultado es el mismo.

c) Si una mezcla aislada de CO y H₂ está a 15 °C, ¿pueden alcanzarse 62 °C debido a la reacción?

Sí, ya que como disminuye la energía química ($\Delta H < 0$) se incrementa la energía térmica de la mezcla, produciéndose un aumento de su temperatura, que puede llegar a 62 °C según sea la cantidad de mezcla que reaccione.

4. Cuando el etano (CH₃-CH₃) reacciona con cloro (Cl₂) se produce una reacción de sustitución (entra un átomo de Cl sustituyendo a uno de H), formándose cloroetano y ácido clorhídrico.

Energías de enlace en kJ/mol. Cl-Cl: 243; C-Cl: 331; C-C: 347; C-H: 414; H-Cl: 431; H-H: 436

a) ¿Qué significado tiene el dato de la energía de enlace de C-Cl que se indica como dato?

Que para romper un mol de enlaces C-Cl hay que comunicar 243 kJ.

b) Determina el valor de ΔH de la reacción, detallando previamente su mecanismo.

La reacción ajustada es CH₃-CH₃ (g) + Cl₂(g) → CH₃-CH₂Cl (g) + Cl₂ (g).

En la reacción se rompen un enlace Cl-Cl y un enlace C-H, formándose un enlace C-Cl y un enlace H-Cl. Por tanto, teniendo en cuenta que para romper enlaces hay que comunicar energía y que se desprende cuando se forman:

$$\Delta H_r = 1 \text{ mol } E(\text{Cl-Cl}) + 1 \text{ mol } E(\text{C-H}) - 1 \text{ mol } E(\text{C-Cl}) - 1 \text{ mol } E(\text{H-Cl})$$

$$\Delta H_r = 1 \text{ mol } 243 \text{ kJ mol}^{-1} + 1 \text{ mol } 414 \text{ kJ mol}^{-1} - 1 \text{ mol } 331 \text{ kJ mol}^{-1} - 1 \text{ mol } 431 \text{ kJ mol}^{-1} = -105 \text{ kJ}$$

c) Si una mezcla aislada de CH₃-CH₃ y Cl₂ está a 27 °C, ¿se puede llegar a 20 °C debido a la reacción?

No, ya que como disminuye la energía química ($\Delta H < 0$) se incrementa la energía térmica de la mezcla, produciéndose un aumento de su temperatura, por lo que no es posible que disminuya.

5. Como viste en el laboratorio, al disolver KNO₃ (sólido iónico blanco) en agua, el tubo de ensayo en el que se realizaba el proceso se notaba frío al tacto.

a) Justifica la espontaneidad de este proceso basándote en las variaciones de entalpía, entropía y energía libre producidas.

En el proceso se disuelve una sustancia iónica: KNO₃(s) → K⁺(aq) + NO₃⁻(aq).

- $\Delta H > 0$ ya que la temperatura baja: el sistema disminuye su energía térmica para aumentar la química.
- $\Delta S > 0$ porque en la disolución los iones pasan del estado sólido a una disolución, en la que el desorden es mayor.
- $\Delta G < 0$ puesto que el proceso se realiza espontáneamente de forma apreciable (la sustancia añadida se disuelve con facilidad).

Dado que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, para cumplir las condiciones del proceso debe ser $T\Delta S > \Delta H$.

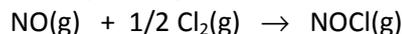


b) Si a 15°C se disuelven 20 g de esta sal en 200 mL de agua, ¿es posible que se disuelvan 32 g en el mismo volumen de agua que está a 40 °C?

En las condiciones del proceso, al aumentar la temperatura disminuye ΔG ; por tanto, el proceso es más espontáneo y se disuelve más sustancia (aunque la cantidad disuelta no es proporcional a la temperatura).

6. Fíjate en la reacción de síntesis del cloruro de nitrosilo: $\text{NO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow \text{NOCl(g)}$

 Sabiendo que por mol de NO(g) que reacciona $\Delta H^\circ = -77 \text{ kJ}$ y $\Delta S^\circ = -148 \text{ J/K}$:

a) Justifica el signo de la variación de entropía del proceso (5)


Como disminuye la cantidad de sustancia de gas (a partir de 1,5 moles se forma un solo mol), la variación de entropía es negativa ($\Delta S < 0$).

b) Deduce si el proceso será espontáneo a temperatura ambiente (20°C).

Hay que calcular el valor de ΔG en las condiciones indicadas. Pasando la ΔS a kJ:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -77 \text{ kJ} - 293 \text{ K} (-0,148 \text{ kJ K}^{-1}) = -33,6 \text{ kJ. Por tanto, el proceso es espontáneo.}$$

c) Determina el intervalo de temperaturas en el que se formará espontáneamente el cloruro de nitrosilo.

Se determina la temperatura en la que se produce el cambio de espontaneidad ($\Delta G=0$):

$$0 = -77 \text{ kJ} - T (-0,148 \text{ kJ K}^{-1}); T = 520,3 \text{ K}$$

Si T es menor de 520,3 K el proceso será espontáneo, al ser ΔG negativa entre 0 K y esa temperatura.

7. Fíjate en la siguiente reacción de descomposición $2 \text{SO}_3\text{(g)} \rightarrow 2 \text{SO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$.
a) Si ΔH de la reacción es de 200 kJ y ΔS vale 190 J/K, ¿en qué intervalo de temperatura es espontáneo el proceso?

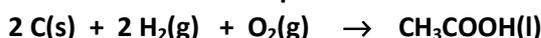
Se determina la temperatura en la que se produce el cambio de espontaneidad ($\Delta G = 0$):

$$0 = 200 \text{ kJ} - T 0,190 \text{ kJ K}^{-1}; T = 1052,6 \text{ K}$$

Es decir, si T es mayor de 1052,6 K el proceso será espontáneo, al ser ΔG negativa en esas condiciones (al aumentar T disminuye ΔG y el proceso se hace más espontáneo).

b) Si tienes SO_3 en una bombona hermética y no quieres que se descomponga ¿lo debes conservar a temperaturas altas o a temperaturas bajas?

Si se quiere conservar sin descomponerse, el grado de reacción debe ser muy pequeño. Por tanto, el proceso no debe ser espontáneo, y eso sucede a temperaturas lo más bajas posible.

8. Fíjate en la reacción de formación del ácido acético a partir de sus elementos

 Sabiendo que $\Delta H^\circ = -485 \text{ kJ}$ y $\Delta S^\circ = -309 \text{ J/K}$.

a) Justifica el signo de ΔS° .

Como disminuye la cantidad de sustancia de gas (desaparecen 3 moles de gas), la variación de entropía es negativa ($\Delta S < 0$).

b) Deduce si el proceso será espontáneo a temperatura ambiente (20°C).

Hay que calcular el valor de ΔG en las condiciones indicadas. Pasando la ΔS a kJ:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -485 \text{ kJ} - 293 \text{ K} (-0,309 \text{ kJ K}^{-1}) = -394,5 \text{ kJ. Por tanto, el proceso es espontáneo.}$$

c) Determina el intervalo de temperaturas en el que se formará espontáneamente este ácido.

Se determina la temperatura en la que se produce el cambio de espontaneidad ($\Delta G=0$):

$$0 = -485 \text{ kJ} - T (-0,309 \text{ kJ K}^{-1}); T = 1570 \text{ K}$$

En consecuencia, si T es menor de 1570 K el proceso será espontáneo, al ser ΔG negativa entre 0 K y esa temperatura.

d) Si realizas el proceso de síntesis a una temperatura a la que no es espontáneo, ¿significa que el grado de reacción será del 0 %?

No, significa que será pequeño, y menor cuanto menos espontáneo sea el proceso.

e) ¿Con qué condiciones podrás conseguir que la reacción se produzca lo más rápidamente posible?

Lo más eficaz será pulverizar el carbón y también utilizar un catalizador para mejorar el contacto del carbón con los gases, que se puede favorecer agitando la mezcla. En cuanto a la temperatura, aumentarla favorece la velocidad de la reacción, pero va en contra de la espontaneidad del proceso, por lo que es necesario un análisis experimental para determinar la temperatura óptima que tenga en cuenta ambos factores.

9. En un recipiente hermético a 20 °C hay 100 g de gas nitrógeno. Cuando se le comunican 10 kJ en forma de calor sin que cambie el volumen, la temperatura sube hasta 116 °C. Si se repite el proceso, comunicando también 10 kJ en las mismas condiciones pero de forma que el volumen pueda variar porque el émbolo de cierre es móvil, ¿la temperatura final será ahora mayor, igual o menor que 116 °C?

Si el émbolo es móvil, al comunicar calor se expande el gas debido al aumento de presión en el recipiente, proceso que necesita energía (trabajo de expansión). Por tanto, no toda la energía comunicada se emplea en calentar el gas, que llegará a una temperatura menor de 116 °C.

10. En la reacción $A + 2 B \longrightarrow C$ se ha determinado experimentalmente que la ecuación de velocidad es $v=0,6[A][B]^2$ y que las energías de activación de las reacciones directa e inversa valen, respectivamente, 150 y 280 kJ.

a) ¿Cuál es el orden de reacción? ¿Qué significa ese valor a escala de partículas?

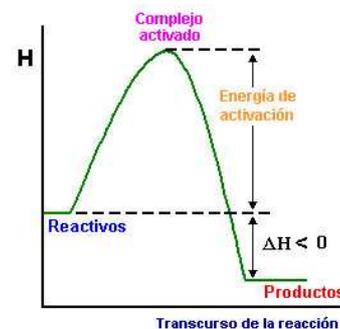
Es 3, suma de los exponentes de los términos de concentración de la ecuación experimental. Significa que la reacción es sencilla, al coincidir con los coeficientes estequiométricos, y que se produce por choque directo de una partícula de A con dos de B.

b) Dibuja el diagrama energético correspondiente y determina el valor de la entalpía de reacción.

Gráficamente, $\Delta H = 150 \text{ kJ} - 280 \text{ kJ} = -130 \text{ kJ}$ (proceso exotérmico)

c) ¿Qué reacción será más rápida a una temperatura dada, la directa o la inversa?

La directa, ya que la barrera de energía es menor y los reactivos la superarán con mayor facilidad.

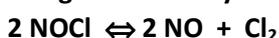


Reacción exotérmica

d) Si añades un catalizador con el fin de que aumente la velocidad de reacción, ¿cómo se modifica el diagrama? Describe el mecanismo de actuación del catalizador.

Las barreras de energía son menores, ya que el catalizador se une a las sustancias reactivas formando complejos activados de menor energía.

11. Se ha estudiado el equilibrio siguiente entre gases a 753K y volumen constante de 2 litros:



Inicialmente se introdujeron en el recipiente 3 mol de NOCl, y una vez alcanzado el equilibrio se comprobó que se había disociado un 40% de ese gas.

a) Calcula el valor de K_c .

	2 NOCl (g)	\rightleftharpoons	2 NO (g)	+	Cl ₂ (g)
n _{inicial}	3		0		0
n _{equilibrio}	1,8		1,2		0,6

Si se ha disociado el 40% del gas inicial, lo habrá hecho el 40% de los 3 mol de NOCl, es decir, 1,2 mol. Por tanto, quedarán 1,8 mol de NOCl y se habrán formado 1,2 mol de NO y 0,6 mol de Cl₂ (se forma la misma cantidad de NO que reacciona de NOCl, pero solamente se forma la mitad de Cl₂). Teniendo en cuenta que el volumen es de 2 litros para expresar las concentraciones:

$$K_c = \frac{[NO]^2 [Cl_2]}{[NOCl]^2} = \frac{\left(\frac{1,2}{2}\right)^2 \frac{0,6}{2}}{\left(\frac{1,8}{2}\right)^2} = 0,133$$

b) Calcula la presión parcial del cloro ($R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Aplicando la ecuación de los gases en las condiciones indicadas:

$$PV = nRT; \quad P(Cl_2) \cdot 2 \text{ L} = 0,6 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \cdot 753 \text{ K}; \quad P(Cl_2) = 18,5 \text{ atm}$$

c) Sin realizar cálculos, compara justificadamente la presión total en el equilibrio con la inicial.

Como por cada dos moles de reactivo que desaparecen se forman tres moles de productos, la cantidad de sustancia total en el equilibrio es mayor que la inicial. Por tanto, la presión en el equilibrio será mayor que la que había inicialmente.

12. Se introducen 3 moles de gas N₂O₄ en un recipiente de 2 litros a 27°C y se deja que se establezca el equilibrio de disociación en gas NO₂. Si la K_c es de 16, determina la composición de la mezcla en equilibrio, el grado de disociación, la presión en el equilibrio y el valor de K_p ($R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Siendo x la cantidad de sustancia de N₂O₄ que reacciona, la composición en el equilibrio es:

	N ₂ O ₄ (g)	\rightleftharpoons	2 NO ₂ (g)
n _{inicial}	3		0
n _{equilibrio}	3 - x		2x

Aplicando la ley de acción de masas y teniendo en cuenta que el volumen del recipiente es de 2 litros, se obtiene una ecuación de segundo grado que hay que resolver.

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{\left(\frac{2x}{2}\right)^2}{\frac{3-x}{2}} = 16$$

Las soluciones obtenidas son 2,32 y -10,3. Como x ha de tener un valor comprendido entre 0 y 3 (la cantidad de sustancia máxima que se puede disociar son 3 moles), el valor que tiene sentido es 2,32 moles. Por tanto, la composición en el equilibrio es de 0,68 moles de N₂O₄ y 4,64 moles de NO₂, y el grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{2,32 \text{ moles}}{3 \text{ moles}} \cdot 100 = 77,3\%$$

Para determinar la presión total en el equilibrio, hay que tener en cuenta la cantidad total de sustancia gaseosa que hay: 5,32 moles entre los dos gases. Sustituyendo en la ecuación de los gases:

$$P_{\text{equilibrio}} 2L = 5,32 \text{ moles} 0,082 \text{ atmLK}^{-1} \text{mol}^{-1} (273 + 27) K$$

Resolviendo, la presión en el equilibrio es de 65,44 atm.

Por último, para saber el valor de K_p se puede utilizar la relación entre las dos constantes de equilibrio ($\Delta n=1$, ya que se forman dos moles de gas por cada uno que reacciona):

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = 16(0,082300)^1 = 393,6$$

- 13.** En un recipiente vacío de 1,2 litros se introducen 0,20 moles de una sustancia A y 0,10 moles de B. Después de calentar a 227 °C se llega al equilibrio $A(g) + 3 B(g) \rightleftharpoons 2 C(g)$. En el equilibrio se encuentra que las cantidades de sustancia de B y de C son iguales. Calcula el valor de la presión parcial de C en el equilibrio y el valor de la constante K_p ($R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Siendo x la cantidad de sustancia A que reacciona, la composición en el equilibrio es:

	A (g)	+	3 B (g)	\rightleftharpoons	2 C (g)
n_{inicial}	0,2		0,1		0
$n_{\text{equilibrio}}$	0,2 - x		0,1 - 3x		2x

Como en el equilibrio las cantidades de sustancia de B y de C son iguales, significa que $0,1 - 3x = 2x$, de donde $x = 0,02 \text{ mol}$.

Para calcular la presión parcial de C no hay mas que utilizar la ecuación de los gases, teniendo en cuenta que hay 0,04 moles de C:

$$P_C 1,2 L = 0,04 \text{ mol} 0,082 \text{ atmLK}^{-1} \text{mol}^{-1} (273 + 227) K; \quad P_C = 1,37 \text{ atm}$$

Por último, para determinar la K_p hay que saber las presiones parciales de los tres gases y aplicar la ley de acción de masas. La presión parcial de B es la misma que la de C, ya que hay la misma cantidad de sustancia de los dos gases. En cuanto al gas A, hay 0,18 moles en el equilibrio, que son 4,5 veces más que de B o de C; por tanto, su presión parcial será 4,5 veces mayor, de 6,17 atm.

$$K_p = \frac{P_C^2}{P_A P_B^3} = \frac{1,37^2}{6,17 1,37^3} = 0,118$$

- 14.** En un recipiente hermético de 3 litros que se mantiene a 27°C se introducen 0,75 mol de $N_2O_4(g)$, gas incoloro que en parte se transforma en $NO_2(g)$, gas rojizo. Después de un cierto tiempo, la presión se estabiliza en 8,61 atm ($R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

a) Calcula el grado de disociación del tetraóxido de nitrógeno.

Siendo x la cantidad de sustancia de N_2O_4 que reacciona, la composición en el equilibrio es:

	N_2O_4 (g)	\rightleftharpoons	2 NO_2 (g)
n_{inicial}	0,75		0
$n_{\text{equilibrio}}$	0,75 - x		2x

En el equilibrio la cantidad de sustancia total es de $(0,75 - x + 2x)$ moles, es decir, de $(0,75 + x)$ moles. Como la presión en el equilibrio es de 8,61 atm, utilizando la ecuación de los gases se determina x .

$$8,61 \text{ atm} \cdot 3 \text{ L} = (0,75 + x) \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} (273 + 27) \text{ K}$$

Resolviendo, $x=0,30$ moles. Por tanto, el grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{0,3 \text{ moles}}{0,75 \text{ moles}} \cdot 100 = 40\%$$

b) Determina el valor de las presiones parciales de ambos gases en el equilibrio.

Se pueden determinar de varias formas: por ejemplo, aplicando la ecuación de los gases a los dos gases, o bien la proporción de cantidad de sustancia a presión (principio de Avogadro). En todo caso, solamente es necesario determinar la presión parcial de un gas, ya que la del otro será la diferencia hasta las 8,61 atm totales.

Como en el equilibrio hay $(0,75+x)$ moles, es decir, 1,05 moles:

$$\frac{1,05 \text{ mol}}{8,61 \text{ atm}} = \frac{0,6 \text{ mol}}{P(\text{NO}_2)}; \quad P(\text{NO}_2) = 4,92 \text{ atm} \quad \text{y} \quad P(\text{N}_2\text{O}_4) = 3,69 \text{ atm}$$

c) Calcula los valores de K_p y K_c .

Se calcula en primer lugar K_p y a partir de su valor, K_c , utilizando la relación entre las dos constantes (aunque podría hacerse al revés, primero K_c y después K_p).

$$K_p = \frac{P(\text{NO}_2)^2}{P(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{4,92^2}{3,69} = 6,56 \quad \text{y} \quad 6,56 = K_c (0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} (273 + 27) \text{ K})^1; \quad K_c = 0,267$$

d) Como viste en el laboratorio, al introducir la mezcla de los dos gases en equilibrio en un congelador, el color se aclara progresivamente, hasta que la mezcla llega a volverse casi incolora. ¿Cuál de los dos valores, 58 kJ/mol o -58 kJ/mol, es el correcto para $\Delta H_{\text{reacción}}$? Justifica el resultado obtenido desde el punto de vista del enlace químico.

Como el gas incoloro es el N_2O_4 y al enfriar la mezcla se decolora, significa que el sistema evoluciona hacia la izquierda. Dado que, según el principio de Le Chatelier, al enfriar los sistemas evolucionan en el sentido exotérmico para que la disminución de temperatura sea menor de la esperada, la disociación es exotérmica hacia la izquierda y, en consecuencia, endotérmica hacia la derecha, por lo que $\Delta H > 0$.

Se justifica teniendo en cuenta que en este proceso una molécula se parte en dos, para lo cual hay que romper un enlace entre dos átomos de N, proceso que necesita energía, y es endotérmico.

e) ¿Cómo se modificarán las constantes de equilibrio si comprimes la mezcla? ¿Y si calientas?

Las constantes de equilibrio se modifican solamente al cambiar la temperatura. Por tanto, no variarán al comprimir la mezcla. Sin embargo, como ya se ha visto, este sistema evoluciona hacia la derecha al calentar, por lo que en el equilibrio hay más productos y menos reactivos, aumentando los valores de las constantes al aumentar la temperatura.

15. El metanol se prepara industrialmente a partir del llamado gas de síntesis según el proceso



Indica las condiciones más adecuadas para que el proceso industrial sea eficiente (se obtenga la mayor cantidad de metanol en el menor tiempo posible).

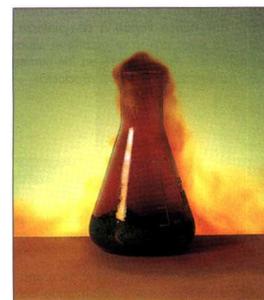
En primer lugar, añadir continuamente reactivos y eliminar los productos formados, ya que, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, el equilibrio se desplazará hacia la derecha, favoreciendo la formación de productos. A esta forma de trabajo se le llama trabajo en régimen continuo.

Además interesa trabajar a presiones altas para que el equilibrio se desplace hacia la derecha, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, ya que así se produce una disminución de presión al disminuir la cantidad de sustancia de gas.

En cuanto a la temperatura, interesa trabajar a temperaturas bajas para que el equilibrio se desplace a la derecha (en sentido exotérmico). Sin embargo, en esas condiciones las reacciones son lentas y el equilibrio tarda en establecerse. Por esa razón se trabaja a temperaturas intermedias, optimizando el grado de reacción y el tiempo necesario para que se alcance.

Precisamente se utilizan catalizadores para que el estado de equilibrio se alcance antes. En este caso, sólidos que adsorben el hidrógeno en su superficie y favorecen el contacto entre las moléculas de los dos reactivos.

16. Como viste en el laboratorio, una mezcla de gases N_2O_4 y NO_2 que está en un recipiente tiene un color rojizo, ya que el N_2O_4 es un gas incoloro y el NO_2 es de color rojo. Sabiendo que el grado de disociación del N_2O_4 es del 18,2 % a 23 °C y del 27,5 % a 125 °C:



a) Compara los valores de las K_p a esas dos temperaturas.



Al aumentar la temperatura se hace mayor el valor del grado de disociación, por lo que se ha formado más NO_2 y queda menos N_2O_4 , desplazándose el equilibrio a la derecha. En consecuencia, la constante de equilibrio es mayor al aumentar la temperatura.

b) Determina si la mezcla se aclara o se oscurece al colocarla en un congelador.

Como la temperatura disminuirá, el equilibrio se desplazará a la izquierda, ya que es el caso contrario al anterior. Por tanto, se forma más N_2O_4 y queda menos NO_2 , con lo que la mezcla aclara su color, ya que hay menos gas de color rojo.

c) Añades unos gramos de óxido de vanadio a una mezcla en equilibrio de esos gases a 23 °C. Se trata de una sustancia que cataliza la disociación del N_2O_4 . ¿Qué efecto se producirá en el color de la mezcla?

Ninguno, ya que la mezcla ya está en equilibrio y los catalizadores no modifican las situaciones de equilibrio: solamente facilitan que se alcancen antes.

17. La constante de equilibrio K_p de la reacción de disociación del PCl_5 en PCl_3 y Cl_2 vale 1,5 a 80°C. Si se mezclan en un reactor de volumen constante muestras de los tres gases, de forma que sus presiones parciales son $P(PCl_5) = 4 \text{ atm}$, $P(PCl_3) = 0,5 \text{ atm}$ y $P(Cl_2) = 8 \text{ atm}$ y la temperatura se mantiene constante a 80°C, justifica si la presión total en el equilibrio puede ser de 12 atm.

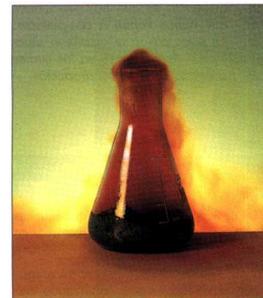
Para saber si el sistema está en equilibrio hay que comparar el valor del cociente de reacción con la constante de equilibrio.



$$Q = \frac{P(PCl_3) P(Cl_2)}{P(PCl_5)} = \frac{0,5 \cdot 8}{4} = 1$$

Como $K_p > Q$, el sistema no está en equilibrio. Para alcanzarlo, Q debe aumentar desde 1 hasta tener un valor de 1,5; por tanto, el sistema evolucionará hacia la derecha, aumentando la cantidad total de sustancia y la presión total en el equilibrio. Como inicialmente la presión total era de 12,5 atm (la suma de las presiones de los tres gases), en el equilibrio debe tener un valor superior, por lo que no puede ser de 12 atm.

18. La constante de equilibrio K_p de la reacción de disociación del N_2O_4 en NO_2 vale 0,25 a 100 °C. Recuerda que el N_2O_4 es un gas incoloro, mientras que el NO_2 es un gas de color rojizo. Mezclas en un reactor muestras de los dos gases, de forma que sus presiones parciales son $P(N_2O_4) = 8 \text{ atm}$ y $P(NO_2) = 2 \text{ atm}$, y la temperatura se mantiene constante a 100 °C.



a) Justifica que la mezcla de gases no está en equilibrio y deduce cómo evoluciona el color de la mezcla hasta alcanzar el equilibrio.

Para saber si el sistema está en equilibrio hay que comparar el valor del cociente de reacción con la constante de equilibrio. En este caso:

$$Q = \frac{P(NO_2)^2}{P(N_2O_4)} = \frac{2^2}{8} = 0,5$$

Por tanto, $Q > K_p$ y la mezcla de gases no está en equilibrio. Para alcanzarlo, debe disminuir el valor de Q hasta que llegue a ser de 0,25, formándose N_2O_4 a partir de NO_2 . Es decir, el sistema evolucionará hacia la izquierda, aclarándose el color de la mezcla de gases.

b) ¿Qué significa que el estado de equilibrio es dinámico?

Que aunque no varían las cantidades de sustancia de todos los componentes de la mezcla en equilibrio las reacciones directa e inversa siguen produciéndose, de manera que sus velocidades son iguales.

c) Justifica sin cálculos si la presión total en el equilibrio será mayor o menor de 10 atm.

La presión total inicial era de 10 atm (8 atm debidas al N_2O_4 y 2 atm debidas al NO_2). Como el sistema evoluciona hacia la izquierda hasta alcanzar el equilibrio, disminuye la cantidad total de gas, ya que por cada 2 moles de NO_2 que reaccionan se forma un mol de N_2O_4 . Por tanto, la presión total disminuye, por lo que debe ser menor de 10 atm.

d) Si antes de inyectar en el reactor la mezcla de gases hubieses colocado $TiO_2(s)$, sustancia que cataliza la disociación del N_2O_4 en NO_2 , ¿qué diferencias observarías con respecto a la reacción sin la presencia del catalizador?

La composición hubiese sido la misma, pero el estado de equilibrio se alcanzaría en menos tiempo, ya que los catalizadores afectan solamente a la cinética de los procesos, no a su energética.

19. a) Si en una reacción te dicen que los valores de las constantes de equilibrio K_p y K_c son iguales, ¿qué puedes decir sobre la presión inicial del sistema y la que hay cuando se alcanza el equilibrio?

La relación entre las dos constantes es $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$, donde Δn es la diferencia estequiométrica de cantidad de sustancia de gas entre productos y reactivos en la reacción. Si las constantes son iguales, significa que $\Delta n = 0$. Es decir, no varía la cantidad de sustancia de gas en el proceso, y, en consecuencia, tampoco la presión, que no cambiará hasta que se alcance el estado de equilibrio sea cual sea la mezcla de gases de partida.

b) La K_c en el sistema en equilibrio $Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl$ es de 0,025 a una temperatura de 200 °C. Se produce una expansión manteniéndose la temperatura en 200 °C hasta que el volumen se hace doble. En esas condiciones ¿la K_c será mayor, menor o igual a 0,025?

Dado que la temperatura se mantiene constante, la constante de equilibrio no varía y sigue teniendo un valor de 0,025.

20. a) Si K_c para la reacción $A + B \rightleftharpoons 2C$ es de 10^{-5} ¿puede ser del 87 % el grado de reacción?

El valor de la constante de equilibrio es muy pequeño, lo que significa que en el equilibrio hay una cantidad muy pequeña de productos frente a la que hay de reactivos. Por tanto, el grado de reacción será pequeño, en ningún caso del 87 %.

b) Cuando se calienta a la llama un clavo de hierro, no arde en contacto con el oxígeno del aire, pero sí lo hace la lana de hierro (el metal en filamentos finos). Justifica este hecho experimental.

Como la reacción es la misma, la diferencia no se debe a la espontaneidad del proceso, sino a su velocidad: en el segundo caso, como el grado de división es mayor, se facilita el contacto entre el hierro y el oxígeno, por lo que la velocidad de la reacción es mucho mayor, y se hace apreciable a simple vista.

TEMAS 4 a 6. EQUILIBRIOS ÁCIDO-BASE, EQUILIBRIOS DE SOLUBILIDAD-PRECIPITACIÓN Y REACCIONES REDOX Y ELECTROQUÍMICA

21. En el laboratorio hay cuatro frascos con disoluciones acuosas de NaCl, KCN, HCl y NaOH, todas de la misma concentración, pero que están sin etiquetar, por lo que no sabes qué sustancia hay en cada recipiente. Diseña un método para identificar las cuatro disoluciones, escribiendo las reacciones que consideres necesarias para justificar tu diseño ($K_a(\text{HCN}) = 6,2 \cdot 10^{-10}$).

Las reacciones ácido-base producidas son las siguientes:

- $\text{NaCl (s)} \rightarrow \text{Na}^+ \text{ (aq)} + \text{Cl}^- \text{ (aq)}$. Como los iones provienen de un ácido y una base fuertes, no hay hidrólisis y no se altera el pH del medio, que sigue siendo neutro (7).
- $\text{KCN (s)} \rightarrow \text{K}^+ \text{ (aq)} + \text{CN}^- \text{ (aq)}$. Como el CN^- proviene del HCN, que es un ácido débil, se hidroliza según el proceso $\text{CN}^- \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN (aq)} + \text{OH}^- \text{ (aq)}$. Por tanto, el pH es básico.
- $\text{HCl (aq)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- \text{ (aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$. La disolución es ácida.
- $\text{NaOH (s)} \rightarrow \text{Na}^+ \text{ (aq)} + \text{OH}^- \text{ (aq)}$. La disolución es básica, pero su pH será mayor que el de la disolución de KCN, ya que el NaOH está totalmente dissociado al ser una base fuerte mientras que el CN^- no está totalmente hidrolizado.

En resumen, solamente hay que medir y ordenar el pH de las cuatro disoluciones: la ácida será de HCl, la neutra de NaCl, la menos básica, de KCN, y la más básica de NaOH.

22. Dispones de tres disoluciones: en la primera (D1) hay NaOH, en la segunda (D2) NH_3 y en la tercera (D3) NaOH y NH_3 , de concentraciones 0,1 mol/L en todos los casos ($K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

a) Calcula el pH de la disolución D1.

Como el NaOH es una base fuerte, está totalmente dissociada ($\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$), por lo que las concentraciones de NaOH y OH^- son iguales a la inicial, 0,1 mol/L. Por tanto, $\text{pOH} = -\log 0,1 = 1$, y $\text{pH} = 13$.

b) ¿Cómo será el pH de la disolución D2 respecto del que has calculado para la disolución D1? (¡sin calcular el pH de D2!).

En este caso, el NH_3 es una base débil, por lo que no está totalmente dissociada y la $[\text{OH}^-]$ es menor de la inicial de NH_3 , menor de 0,1 mol/L ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$). Por tanto, la disolución será menos básica que la de NaOH y el pH será menor de 13 (¡pero mayor que 7, porque será básica!).

c) ¿Cuánto vale el pH de la disolución D3?

Si están en el mismo recipiente el NaOH y el NH_3 , el NH_3 se disociará mucho menos que en agua pura, debido a la presencia de gran cantidad de iones OH^- que provienen del NaOH, quedando desplazado a la izquierda el equilibrio de disociación del amoníaco. Por tanto, solamente hay que tener en cuenta al NaOH a la hora de calcular el pH, que valdrá 13, lo mismo que si no hubiera amoníaco.

23. En un laboratorio hay cinco botellas etiquetadas como A, B, C, D y E, y contienen disoluciones de la misma concentración. En una hay HCl, en otra HAc, en otra NaAc, en otra HAc y NaAc, y en la última NaOH, pero no sabes cuál es el contenido de cada botella. Con un pHmetro mides el pH de cada disolución, obteniendo los siguientes valores:

Botella	A	B	C	D	E
pH	13	4,7	1	8,9	2,9



a) Deduce razonadamente el contenido de cada botella.

El HCl es el único ácido fuerte, por lo que está en la botella C, que es la de menor pH. El NaOH es la única base fuerte, por lo que está en la botella A, la de mayor pH. El HAc es un ácido débil, por lo que su pH será mayor que el de la botella C; estará en la botella E, ya que en la botella B hay NaAc (Ac^-) junto con HAc, en la que el equilibrio de disociación del HAc se desplaza a la izquierda por efecto del ión común ($\text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ac}^- + \text{H}_3\text{O}^+$), con lo que la disolución es menos ácida y el pH mayor. Por último, si solamente hay NaAc el ión Ac^- tiene hidrólisis básica ($\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAc} + \text{OH}^-$), por lo que se encuentra en la botella D.

b) ¿En cuál de las dos botellas en las que hay ácido acético está más disociado?

Si hay NaAc junto con HAc, el equilibrio de disociación del HAc se desplaza a la izquierda por efecto del ión común Ac^- ($\text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ac}^- + \text{H}_3\text{O}^+$), con lo que el HAc está menos disociado en la mezcla que cuando no hay NaAc.

24. Dispones de dos disoluciones: 50 mL de ácido acético 0,1 M y 50 mL de hidróxido de sodio 0,05 M.
a) Calcula el pH de la disolución de ácido acético y su grado de disociación ($K_a(\text{HAc}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

En la primera disolución solamente hay HAc 0,1 M. Siendo x la concentración de HAc que se disocia:

	HAc	+	H ₂ O	↔	Ac ⁻	+	H ₃ O ⁺
C _{inicial}	0,1		---		0		10 ⁻⁷
C _{equilibrio}	0,1 - x		---		x		x + 10 ⁻⁷

Como es un ácido débil, se disocia poco, con lo que a efectos de cálculo se puede despreciar x frente a la concentración inicial, pero sin embargo x es mucho mayor que la concentración inicial de hidronio, por lo que se puede despreciar frente a x.

$$K_{\text{HAc}} = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAc}]} \quad 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x(x+10^{-7})}{(0,1-x)} \approx \frac{x^2}{0,1}$$

Resolviendo, $x = 1,34 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Por tanto, $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1,34 \cdot 10^{-3} = 2,9$

El grado de disociación es $\alpha = \frac{1,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}{0,1 \text{ mol/L}} \cdot 100 = 1,34 \%$

b) Al mezclar las dos disoluciones, el pH resultante es de 4,7. Justifica por qué ha cambiado el pH con respecto al que tenía la disolución de ácido acético.

Como añades NaOH, los OH⁻ que produce neutralizan los iones hidronio producidos por el HAc, con lo que el pH aumentará ($\text{HAc} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaAc} + \text{H}_2\text{O}$).

Dado que se mezclan 0,005 mol de HAc (0,05 L 0,1 mol/L) con 0,0025 mol de NaOH (0,05 L 0,05 mol/L), se neutraliza totalmente el NaOH, formándose 0,0025 mol de NaAc y sobrando 0,0025 mol de HAc. Por tanto, el pH sigue siendo ácido, pero menos que antes de la mezcla, ya que los iones Ac⁻ formados en la neutralización desplazan a la izquierda el equilibrio de ionización del HAc sobrante (efecto de ión común).

c) Si a la mezcla anterior le añades 0,5 mL de disolución de NaOH 0,5 M, ¿cómo se modificará el pH de la disolución?

Como se trata de una mezcla amortiguadora, formada por HAc y NaAc, el pH prácticamente no variará al añadir esa pequeña cantidad de NaOH, aumentando en todo caso unas centésimas.

25. Calcula el pH de la disolución formada al mezclar 150 mL de disolución de amoníaco de concentración 0,2 mol/L con 50 mL de disolución de ácido clorhídrico de concentración 0,3 M ($K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

En primer lugar, se produce la neutralización del NH_3 con el HCl. Por tanto, hay que saber la cantidad de sustancia que hay de ambas sustancias para determinar la composición final:

$$n(\text{NH}_3) = 0,150 \text{ L} \cdot 0,2 \text{ mol/L} = 0,030 \text{ mol}$$

$$n(\text{HCl}) = 0,050 \text{ L} \cdot 0,3 \text{ mol/L} = 0,015 \text{ mol}$$

	HCl	+	NH_3	\rightarrow	NH_4^+	+	Cl^-
n_{inicial}	0,015		0,030		0		0
n_{final}	0		0,015		0,015		0,015

Se ha formado la sal NH_4Cl , que en disolución está en forma de iones NH_4^+ y Cl^- . Por tanto, después de la reacción de neutralización hay 0,015 mol de NH_3 que sobran y se han formado 0,015 mol de NH_4^+ y 0,015 mol de Cl^- , en un volumen de 0,2 litros (sus concentraciones son de $0,015 \text{ mol}/0,2 \text{ L} = 0,075 \text{ mol/L}$).

Los iones Cl^- son estables en la disolución, ya que provienen del ácido fuerte HCl, mientras que el NH_3 y el NH_4^+ establecen el equilibrio siguiente, siendo x la concentración de amoníaco que se disocia:

	NH_3	+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_4^+	+	OH^-
C_{inicial}	0,075		----		0,075		10^{-7}
$C_{\text{equilibrio}}$	$0,075 - x$		----		$0,075 + x$		$x + 10^{-7}$

Como el amoníaco es una base débil, se disocia poco, y todavía menos debido a la presencia del ión común NH_4^+ , por lo que a efectos de cálculo se puede despreciar x frente a las concentraciones iniciales; además, x es mucho mayor que la concentración inicial de OH^- , que se puede despreciar frente a x .

$$K_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(0,075 + x)(x + 10^{-7})}{(0,075 - x)} \approx \frac{0,075 x}{0,075} = x$$

Es decir, $x = [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ (con lo que se observa que las aproximaciones realizadas son correctas). Por tanto, $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 4,7$, y $\text{pH} = 9,3$.

26. Se mezclan en un recipiente 150 mL de ácido acético 0,4 M con 50 mL de hidróxido de sodio 1,2 M. Calcula el pH de la mezcla ($K_a(\text{HAc}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

En primer lugar, se produce la neutralización del HAc con el NaOH. Por tanto, hay que saber la cantidad de sustancia que hay de ambas sustancias para determinar la composición final de la mezcla:

$$n(\text{HAc}) = 0,150 \text{ L} \cdot 0,4 \text{ mol/L} = 0,06 \text{ mol}$$

$$n(\text{NaOH}) = 0,050 \text{ L} \cdot 1,2 \text{ mol/L} = 0,06 \text{ mol}$$

	HAc	+	NaOH	\rightarrow	NaAc	+	H_2O
n_{inicial}	0,06		0,06		0		0
n_{final}	0		0		0,06		0,06

Se ha formado la sal NaAc, que en disolución está totalmente disociada en forma de iones Na^+ y Ac^- . Por tanto, después de la reacción de neutralización hay 0,06 mol de Ac^- y otros tantos de Na^+ en un volumen de 0,2 litros (sus concentraciones son de $0,06 \text{ mol}/0,2 \text{ L} = 0,3 \text{ mol/L}$).

Los iones Na^+ son estables en la disolución, ya que provienen de la base fuerte NaOH, mientras que el Ac^- se hidroliza al provenir del ácido débil HAc. Se establece el equilibrio siguiente, en el que x es la concentración de acetato que se hidroliza:

	Ac ⁻	+	H ₂ O	⇌	HAc	+	OH ⁻
C _{inicial}	0,3		----		0		10 ⁻⁷
C _{equilibrio}	0,3 - x		----		x		x + 10 ⁻⁷

La constante de este equilibrio de hidrólisis es:

$$K_h = \frac{K_w}{K_{HAc}} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10}$$

Su valor es muy pequeño, por lo que el grado de hidrólisis y x también serán pequeños; es decir, x se podrá despreciar frente a la concentración inicial de 0,3 M, pero a la vez se podrá despreciar 10⁻⁷ frente a x.

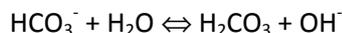
$$K_h = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} \quad 5,56 \cdot 10^{-10} = \frac{x(x + 10^{-7})}{(0,3 - x)} \approx \frac{x^2}{0,3}; \quad x = 1,310^{-5} \text{ mol/L}$$

Es decir, x = [OH⁻] = 1,3 · 10⁻⁵ mol/L (con lo que se observa que las aproximaciones realizadas son correctas). Por tanto, pOH = -log = 1,3 · 10⁻⁵ = 4,9, y el valor del pH es de 9,1.

27. Cuando disuelves NaHCO₃ sólido en agua, se comprueba que al introducir papel pH en la disolución formada, el papel pH se pone de color azul. Ten en cuenta que el H₂CO₃ es un ácido débil.

a) Escribe las reacciones que se producen al disolver la sustancia, que permitan justificar la variación producida en el pH según el modelo de Brönsted-Lowry.

El bicarbonato de sodio es una sustancia que se disuelve bien en agua: NaHCO₃(s) → Na⁺(aq) + HCO₃⁻(aq). El ión bicarbonato se hidroliza para producir H₂CO₃, que es un ácido débil. Al reaccionar con el agua, capta un protón, comportándose como base de Lewis, liberándose OH⁻ en el proceso, por lo que la disolución es básica.



b) Explica por qué la disolución de vuelve de color azul al añadir unas gotas de tornasol (puedes suponer que el tornasol es un ácido débil de fórmula HIn, que da lugar a color rojo en medios ácidos y azul en básicos).

El tornasol es un ácido débil según el equilibrio HIn + H₂O ⇌ In⁻ + H₃O⁺, de manera que la forma HIn es de color rojo y la forma In⁻ es azul. Cuando se añaden unas gotas de este indicador a la disolución de bicarbonato, el equilibrio del indicador se desplaza a la derecha, ya que se neutralizan los iones hidronio que produce con los OH⁻ que hay en el medio básico. Por tanto, aumenta la cantidad de In⁻ y disminuye la de HIn, con lo que la disolución se ve de color azul.

28. Una muestra de NaOH comercial contiene NaCl como impureza. Para determinar el porcentaje de NaOH, se pesan 1,245 g de muestra y se disuelven en agua. La disolución resultante se valora con HCl 1,2 M, siendo necesarios 21,3 mL de esta disolución para producir la neutralización total.

a) Calcula la pureza del NaOH comercial.

Se produce la neutralización siguiente: NaOH + HCl → NaCl + H₂O. Como la proporción de combinación es de un mol de ácido por cada mol de base, se puede determinar la masa m de NaOH que ha reaccionado mediante la proporción de combinación:

$$\frac{1 \text{ mol de NaOH}}{1 \text{ mol de HCl}} = \frac{m}{0,0213 \text{ L } 1,2 \text{ mol/L}}$$

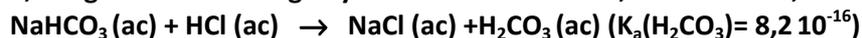
Resolviendo, m=1,022 g de NaOH, por lo que el porcentaje de pureza de la muestra será:

$$\% \text{ de NaOH} = \frac{1,022 \text{ g}}{1,245 \text{ g}} 100 = 82,1 \%$$

b) En el momento en que has añadido los 21,3 mL de HCl ¿cuánto vale el pH de la disolución?

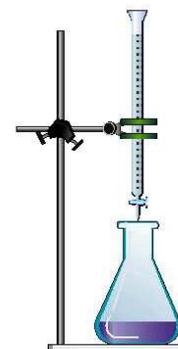
En ese momento la neutralización es total, y no sobra ácido ni base. Como los iones de la sal que se forma son estables, al provenir de un ácido y una base fuertes, no hay hidrólisis y el pH es el del agua, 7.

29. Para determinar el porcentaje de NaHCO₃ en una tableta utilizada como antiácido estomacal se disuelven 0,275 g de tableta en agua y se neutralizan con 24,5 mL de HCl 0,10 M según la reacción:



a) Si se moja un trozo de papel pH con la disolución inicial de bicarbonato, se pone de color azul, indicando que la disolución es básica. Da una explicación utilizando el modelo de Brønsted- Lowry.

El bicarbonato de sodio es una sal soluble en agua $\text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{ac}) + \text{HCO}_3^-(\text{ac})$. El Na^+ es un ión muy estable en agua, ya que proviene de una base fuerte, pero el HCO_3^- proviene de un ácido débil, el H_2CO_3 , por lo que se hidroliza para producirlo según el equilibrio $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$. El ión bicarbonato se comporta como una base de Brønsted-Lowry, ya que acepta un protón del agua, produciendo un aumento de la concentración de OH^- de manera que la disolución se vuelve básica y el papel pH se pone de color azul cuando se moja con esa disolución.



b) ¿Cuál es el porcentaje de bicarbonato de sodio en la pastilla?

Se produce la neutralización $\text{NaHCO}_3(\text{ac}) + \text{HCl}(\text{ac}) \rightarrow \text{NaCl}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{CO}_3(\text{ac})$. Como la proporción de combinación es de un mol de NaHCO_3 por cada mol de HCl, se puede determinar la masa m de NaHCO_3 que ha reaccionado mediante la proporción de combinación:

$$\frac{1 \text{ mol de NaHCO}_3}{1 \text{ mol de HCl}} = \frac{m}{0,0245 \text{ L } 0,1 \text{ mol/L}}$$

Resolviendo, $m = 0,206 \text{ g}$ de NaHCO_3 , por lo que el porcentaje de pureza de la muestra será:

$$\% \text{ de NaHCO}_3 = \frac{0,206 \text{ g}}{0,275 \text{ g}} 100 = 74,9 \%$$

c) Sabiendo que los intervalos de viraje de los indicadores rojo de metilo, azul de bromotimol y amarillo de alizarina son, respectivamente, 4,2-6,3, 6,0-7,5 y 10,0-12,0, ¿cuál de ellos usarías en la valoración anterior?

Cuando se alcanza el final de la neutralización solamente hay NaCl, que no altera el pH del medio ya que ninguno de los dos iones que lo forman se hidroliza, y H_2CO_3 , ácido débil, por lo que pH es ligeramente ácido y hay que utilizar rojo de metilo como indicador del punto final, ya que cambia de color en pH ácido. El H_2CO_3 formado se descompone en parte en H_2O y CO_2 (burbujas que escapan de la disolución).

d) Explica el mecanismo de funcionamiento del indicador, suponiendo que es un ácido débil de fórmula HIn.

El rojo de metilo es un ácido débil según el equilibrio $\text{HIn} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{In}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, de manera que la forma HIn es de un color 1 y la forma In^- es de otro color 2. Cuando se añaden unas gotas de este indicador a una disolución básica, el equilibrio del indicador se desplaza a la derecha, ya que se neutralizan los iones hidronio que produce con los OH^- que hay en el medio básico. Por tanto, aumenta la cantidad de In^- y disminuye la de HIn, con lo que la disolución se ve de color 2. Si se añade a una disolución ácida, el proceso es el contrario, y se ve de color 1.

30. Se disuelven totalmente 1,30 gramos de una muestra de Ca(OH)_2 impuro en agua, hasta obtener 150 ml de disolución. A continuación, se toman 20 ml de esta disolución y se neutralizan con ácido clorhídrico 0,25 M, para lo que se emplean 15 ml de este ácido.

a) **Calcula el porcentaje de hidróxido de calcio presente en la muestra.**

La reacción de neutralización es $\text{Ca(OH)}_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Por tanto, la proporción estequiométrica de combinación es de 2 moles de HCl por cada mol de Ca(OH)_2 .

$$\frac{1 \text{ mol Ca(OH)}_2}{2 \text{ mol HCl}} = \frac{0,02 \text{ L} [\text{Ca(OH)}_2]}{0,015 \text{ L} \cdot 0,25 \text{ mol/L}}; \quad [\text{Ca(OH)}_2] = 0,09375 \text{ mol/L}$$

La masa de hidróxido de calcio que había en los 150 mL de disolución y el porcentaje de pureza serán:

$$m = 0,09375 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,15 \text{ L} \cdot 74 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,04 \text{ g}; \quad \% \text{ de pureza} = \frac{1,04 \text{ g}}{1,30 \text{ g}} \cdot 100 = 80\%$$

b) **¿Qué indicador es el más adecuado para determinar el punto final de la valoración? ¿Por qué cambia de color? (Rojo de metilo (HIn): rojo si $\text{pH} < 4$ y amarillo si $\text{pH} > 6$; Tornasol (HIn): rojo si $\text{pH} < 6$ y azul si $\text{pH} > 8$; Fenolftaleína (InOH): incoloro si $\text{pH} < 8$ y rojo si $\text{pH} > 10$).**

En el punto de neutralización solamente hay CaCl_2 , que es una sal que proviene de un ácido y una base fuertes, y que no reacciona de ninguna manera para alterar el pH, que resulta ser neutro, 7. Por tanto, hay que utilizar un indicador cuyo punto de viraje esté en la zona del $\text{pH} = 7$, condición que cumple el tornasol.

31. En una botella de vidrio tienes disolución de ácido clorhídrico 0,2 M. Añades 50 mL de esa disolución a dos vasos de precipitados. Después, añades al primero 50 mL de agua, y al segundo 50 mL de HAc 0,2 M. Cuando mides el pH de las dos disoluciones resultantes, el pHmetro marca lo mismo.

a) **Justifica el comportamiento ácido del HCl según el modelo de Brønsted- Lowry.**

El HCl es un ácido según el modelo de Brønsted-Lowry ya que cede un protón al agua, de acuerdo con la reacción $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Es un ácido fuerte, y está totalmente disociado, por lo que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,2 \text{ mol/L}$ en la disolución inicial de HCl.

b) **¿Cuál es el valor marcado y por qué es igual en los dos casos? ($K_a(\text{HAc}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$).**

Después de hacer las dos mezclas, en ambos casos la concentración de HCl se reduce a la mitad hasta 0,1 M, debido a que el volumen final es el doble del inicial. En el caso de añadir agua, la concentración final de iones H_3O^+ es la producida por el HCl, de 0,1 mol/L (se desprecia la concentración de 10^{-7} M del agua pura, mucho menor). En el segundo caso, además hay iones H_3O^+ producidos por el HAc ($\text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ac}^- + \text{H}_3\text{O}^+$); sin embargo, como es un ácido débil está poco disociado, y mucho menos debido a la presencia de los iones H_3O^+ que provienen del HCl (efecto de ión común). Por tanto, se puede despreciar su contribución a la cantidad total, que sigue siendo de 0,1 mol/L, y el $\text{pH} = 1$.

32. Justifica si son ciertas o falsas las afirmaciones siguientes:

a) **Si a una disolución de hidróxido de sodio le añades agua, el pH disminuye.**

Cierta. Una disolución de NaOH es básica, ya que es una base fuerte. Al añadir agua, la concentración de OH^- disminuye al diluirse la disolución, que se vuelve menos básica y de menor pH.

b) **Al disolver sal común (NaCl) en una disolución de pH 9,7, el pH pasa a ser 7.**

Falsa. Al disolver NaCl en agua se forman iones Na^+ y Cl^- en la disolución. Los dos iones son estables, ya que provienen de una base y de un ácido fuertes, respectivamente, por lo que no se hidrolizan y no producen cambios en el pH, que sigue teniendo un valor de 9,7.

c) Al añadir 1 mL de HCl 0,1 M a 99 mL de una disolución de HAc y NaAc de pH 4, el pH final debe ser bastante menor de 4 ($K_a(\text{HAc}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

Falsa. Una disolución que contiene HAc y NaAc es amortiguadora (un ácido débil y una de sus sales), por lo que su pH varía muy poco al añadir una cantidad comparativamente pequeña de HCl: en todo caso, el pH será muy ligeramente menor de 4.

d) Una disolución de HCN es menos ácida que una de HAc de la misma concentración ($K_a(\text{HCN}) = 6,2 \cdot 10^{-10}$).

Cierta. Se trata de dos ácidos débiles, pero el HCN es más débil por tener menor constante de acidez, con lo que se disocia menos, produce menos iones H_3O^+ y su disolución es menos ácida.

33. Justifica si son ciertas o falsas las afirmaciones siguientes:

a) Si a una disolución de ácido nítrico le añades agua, el pH aumenta.

Cierta. La disolución es ácida, con $\text{pH} < 7$. Si se añade agua, el volumen de disolución aumenta y su concentración disminuye, haciéndolo también la $[\text{H}_3\text{O}^+]$, siendo menos ácida la disolución y mayor el pH.

b) Un ácido fuerte es lo mismo que un ácido concentrado.

Falsa. Que un ácido sea fuerte significa que está totalmente disociado, mientras que esté concentrado quiere decir que hay una cantidad de sustancia elevada por unidad de volumen de disolución: puede haber disoluciones diluidas de ácidos fuertes y disoluciones concentradas de ácidos débiles.

c) Al disolver sal común (NaCl) en una disolución de $\text{pH} = 5,8$ el pH no varía.

Cierta. Al disolver la sal los iones Na^+ y Cl^- que había en la sal pasan a la disolución. Como provienen de un ácido fuerte y de una base fuerte (HCl y NaOH) no establecen equilibrios para formarlos, por lo que no se altera la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ni el pH del medio.

d) Al añadir 1 mL de HCl 0,1 M a 99 mL de una disolución de NH_3 y NH_4Cl de pH 11, el pH final es apreciablemente menor de 11.

Falsa. Se trata de una disolución amortiguadora, formada por una base débil y una de sus sales, por lo que al añadir una pequeña cantidad de un ácido a la disolución el pH no varía de forma apreciable. En todo caso, podría ser alguna centésima inferior a 11, variación no significativa.

34. a) Una disolución es 0,05 M en ácido sulfúrico y también 0,05 M en HCN. ¿Cuánto vale su pH? Ten en cuenta que el HCN es un ácido débil.

Se dan los dos procesos siguientes: $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+$ y $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

El HCN es un ácido débil, muy poco disociado, y mucho menos en el caso de esta mezcla por efecto de los iones H_3O^+ producidos por el ácido sulfúrico. Por tanto, se puede despreciar la cantidad de H_3O^+ aportados por el HCN. La $[\text{H}_3\text{O}^+]$ es el doble de 0,05 M, al formarse dos iones H_3O^+ , por lo que el pH es 1.

b) Dispones de disoluciones de igual concentración de dos bases de fórmula YOH y ZOH, que tienen como K_b respectivas $2,1 \cdot 10^{-4}$ y $5,3 \cdot 10^{-7}$. ¿En cuál es menor el grado de disociación de la base? ¿Qué disolución tiene menor pH?

La base más débil es la de menor constante de basicidad, ya que produce menos iones OH^- al disociarse. A la vez, y por la misma razón, será la menos básica, con menor valor del pH. Es decir, se trata de ZOH en ambos casos.

35. a) Dispones de dos disoluciones sin etiquetar de la misma concentración, una de NaOH y la otra de NH_3 . Diseña una forma sencilla de identificarlas ($K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

Como el NaOH está totalmente disociado por ser una base fuerte mientras que el NH_3 no por ser una base débil, la $[\text{OH}^-]$ producida en el caso del amoníaco es menor, y el pH de la disolución también es menor. Es

decir, se trata de medir el pH de las dos disoluciones, de forma que la de mayor pH será la de NaOH y la de menor pH la de NH₃.

- b) El ácido sulfhídrico es un gas amarillento que tiene un muy “característico” olor a huevos podridos y que en disolución acuosa se comporta como un ácido débil. Explica por qué al disolver Na₂S, sal muy soluble en agua, la disolución resultante tiene ese olor tan desagradable y justifica por qué no es nada recomendable añadir ácido a la disolución anterior.**

Al añadir Na₂S a agua, sal muy soluble, aparecen en la disolución iones Na⁺ y S²⁻. Pero como el H₂S es un ácido débil, los iones sulfuro establecen el equilibrio de hidrólisis $S^{2-} + 2 H_2O \rightleftharpoons H_2S (g) + 2 OH^-$. Es decir, se forma H₂S que en parte sale de la disolución en forma gaseosa, proporcionando ese desagradable olor.

Si se añade cualquier ácido, aumenta la concentración de iones H₃O⁺, que neutralizan los iones OH⁻ formados en la hidrólisis: como este equilibrio se desplaza a la derecha, se forma más H₂S, y el olor se hace más intenso.

- 36. El oxalato de calcio (CaC₂O₄) es una sal poco soluble que forma, en determinadas condiciones, cristales en los riñones (cálculos renales). En agua pura su solubilidad es de 23 mg/L.**

- a) Calcula K_s (ten en cuenta que en la disolución hay iones calcio, Ca²⁺, e iones oxalato, C₂O₄²⁻).**

El equilibrio de solubilidad del oxalato de calcio es: $CaC_2O_4 (s) \rightleftharpoons Ca^{2+} (aq) + C_2O_4^{2-} (aq)$. Su solubilidad s es:

$$s (mol/L) = 0,023 \frac{g}{L} \frac{1 mol}{128 g} = 1,8 \cdot 10^{-4} mol/L$$

CaC ₂ O ₄ (s)	⇌	Ca ²⁺ (aq)	+	C ₂ O ₄ ²⁻ (aq)
		s		s

Sustituyendo en la expresión de la constante de solubilidad

$$K_s = [Ca^{2+}] [C_2O_4^{2-}] = s \cdot s = s^2 = (1,8 \cdot 10^{-4})^2 = 3,24 \cdot 10^{-8}$$

- b) ¿Cómo cambiaría la solubilidad de esa sustancia tras añadir disolución de Ca(NO₃)₂? ¿Y su K_s?**

En la disolución que se añade hay iones Ca²⁺. Su presencia desplaza el equilibrio de solubilidad hacia la izquierda, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, por efecto de ión común, por lo que la solubilidad disminuye. Por otro lado, como la temperatura no cambia, la K_s permanece constante.

- 37. a) ¿Qué masa de fluoruro de calcio hay disuelta en 100 mL de una disolución 0,1 M de iones fluoruro?**

(K_s(CaF₂)= 3,4 · 10⁻¹¹)

Se establece el equilibrio de solubilidad siguiente, en el que s es la solubilidad del CaF₂ en mol/L, teniéndose en cuenta que inicialmente ya había una concentración de 0,1 mol/L de fluoruro.

CaF ₂ (s)	⇌	Ca ²⁺ (aq)	+	2 F ⁻ (aq)
		s		2s + 0,1

Resolviendo el equilibrio de solubilidad $K_s = [Ca^{2+}] [F^-]^2$ por lo que $3,4 \cdot 10^{-11} = s (2s+0,1)^2$. La solubilidad es pequeña en agua pura, pero en este caso todavía es menor por efecto del ión común F⁻, por lo que se puede despreciar la cantidad disuelta frente a la que había inicialmente ($2s + 0,1 \approx 0,1$). Resolviendo:

$3,4 \cdot 10^{-11} = s \cdot 0,1^2$ resulta que $s = 3,4 \cdot 10^{-9} mol/L$, que en gramos por 100 mL es:

$$3,4 \cdot 10^{-9} \frac{mol}{L} \frac{0,1 L}{100 mL} \frac{78 g}{mol} = 2,7 \cdot 10^{-8} g / 100 mL$$

b) Si añades 100 mL de agua, ¿cómo se modifica la solubilidad del fluoruro de calcio? ¿Y su K_s ?

Al añadir agua disminuyen las concentraciones de los iones en la disolución, por lo que, según el principio de Le Chatelier, el equilibrio se desplaza a la derecha, con lo que la solubilidad aumenta. Pero como no cambia la temperatura, la K_s permanece constante.

38. ¿Cuánto marca un pHmetro introducido en una disolución saturada de $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ en la que hay hidróxido precipitado? ¿Qué observarás si añades HCl? ($K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 4 \cdot 10^{-12}$)

Como hay sólido, se ha establecido el equilibrio $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$. Siendo s la solubilidad del hidróxido en mol/L, las concentraciones en disolución son de s para el Cu^{2+} y de $2s$ para el OH^- . Sustituyendo en la expresión de la K_s , que tiene un valor de $4 \cdot 10^{-12}$:

$$K_s = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3 = 4 \cdot 10^{-12}$$

Resolviendo, $s = 10^{-4}$ mol/L. Y como $[\text{OH}^-] = 2s = 2 \cdot 10^{-4}$, el pOH = 3,7 y el pH = 10,3.

Al añadir HCl, ácido fuerte, se producen iones H_3O^+ que se neutralizan con los iones OH^- formados al disolverse el hidróxido de cobre. Por tanto, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, el equilibrio de solubilidad se desplaza a la derecha y se disuelve más sólido.

39. Sabiendo que la solubilidad del hidróxido de magnesio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, a 18 °C es de 0,0117 g/L, calcula:

a) Su constante de equilibrio de solubilidad.

El equilibrio de solubilidad establecido es $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$. Siendo s la solubilidad del hidróxido en mol/L, las concentraciones en disolución son de s para el Mg^{2+} y de $2s$ para el OH^- . Sustituyendo en la expresión de la K_s :

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3$$

Como la solubilidad s es $s = \frac{0,0117 \text{ g/L}}{58,3 \text{ g/mol}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ sustituyendo resulta que $K_s = 3,2 \cdot 10^{-11}$.

b) El pH de la disolución saturada de hidróxido de magnesio.

Como la $[\text{OH}^-] = 2s = 4 \cdot 10^{-4}$ mol/L, el pOH es 3,4 y el pH es 10,6.

c) Justifica sin cálculos dónde se disolverá más este hidróxido, en agua pura o en una disolución de pH 10.

La disolución de pH 10 tiene mayor $[\text{OH}^-]$, por lo que el equilibrio de solubilidad estará más desplazado a la izquierda, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, y se disolverá menos hidróxido.

40. a) Determina el pH al que comienza a precipitar hidróxido de hierro(III) en una disolución 0,4 M en iones Fe(III) ($K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 4 \cdot 10^{-13}$).

Se añaden iones OH^- a una disolución 0,4 mol/L de iones Fe^{3+} . Cuando el cociente de reacción Q alcanza al valor de la K_s , se establece el equilibrio de solubilidad $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^-(\text{aq})$. Por tanto:

$$Q = K_s = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 0,4 [\text{OH}^-]^3 = 4 \cdot 10^{-13}$$

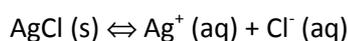
Resolviendo, $[\text{OH}^-] = 10^{-4}$, pOH = 4 y pH = 10. Es decir, a partir de pH = 10 comienza a precipitar el $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ya que si la $[\text{OH}^-]$ es mayor entonces Q será mayor que K_s , que es la condición de formación de precipitado.

b) Si la solubilidad de este hidróxido en agua es de 38,5 mg/L ¿su solubilidad será mayor o menor a pH=2?

Si el pH es 2, muy ácido, el equilibrio de solubilidad se desplaza a la derecha al disminuir la $[OH^-]$, por lo que la solubilidad será mayor de 38,5 mg/L.

41. Con mucha frecuencia las aguas tratadas para su potabilización llevan iones cloruro. Para saber si tiene cloruro o no, mezclas 50 mL de agua del grifo con otros 50 mL de una disolución de iones plata $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L, y observas que hay una ligera turbidez blanca que indica la presencia de precipitado de AgCl. ¿Qué puedes asegurar sobre la concentración de cloruro en el agua del grifo? ($K_s(AgCl) = 1,8 \cdot 10^{-10}$).

Como hay precipitado, se puede asegurar que el cociente de reacción Q es mayor que la constante de solubilidad. Utilizando la expresión de K_s , se calcula la concentración de Cl^- que como mínimo tendrá el agua del grifo, situación en la que $Q=K_s$. Hay que tener en cuenta que hay una dilución a volumen doble de las dos disoluciones de Ag^+ y de Cl^- cuando se mezclan, por lo que sus concentraciones en la mezcla son la mitad que en las disoluciones iniciales.



$$Q = K_s = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-4}[Cl^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

Resolviendo, $[Cl^-] = 1,8 \cdot 10^{-6}$ M. Por tanto, en el agua del grifo la $[Cl^-]$ debe ser mayor de $3,6 \cdot 10^{-6}$ mol/L.

42. A 100 mL de disolución $4 \cdot 10^{-6}$ M de nitrato de plata ($AgNO_3$) se le añaden 100 mL de disolución $2 \cdot 10^{-3}$ M de cloruro de sodio. ¿La disolución resultante permanecerá transparente o se formará precipitado blanco de cloruro de plata? ($K_s(AgCl) = 1,8 \cdot 10^{-10}$).

Para saber si se forma precipitado hay que comparar el cociente de reacción Q con la K_s . Como se mezclan volúmenes iguales de las dos disoluciones, las concentraciones de las sustancias se reducen a la mitad. Además, como cada sustancia produce un solo ión de cada tipo, las concentraciones iónicas coinciden con las de las sustancias. Por tanto, $[Ag^+] = 2 \cdot 10^{-6}$ M y $[Cl^-] = 10^{-3}$ M.

Como $Q = [Ag^+][Cl^-] = 2 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-9}$. Este valor es mayor que K_s , por lo que las concentraciones iónicas deben disminuir hasta que Q sea igual a K_s y se establezca el equilibrio; la forma de hacerlo es formar precipitado.

43. El sulfuro de cadmio, CdS , es una sustancia amarilla cuya K_s es $3,6 \cdot 10^{-29}$. Añades una pequeña cantidad de esta sal a un vaso de precipitados con 100 mL de agua, de forma que queda un poco de sal sin disolver. Explica en qué casos puedes conseguir que desaparezca precipitado ($K_a(H_2S) = 1,2 \cdot 10^{-15}$).

El equilibrio establecido es $CdS(s) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$. Como el ión sulfuro proviene del ácido sulfhídrico, que es un ácido débil, se establece el equilibrio de hidrólisis $S^{2-} + 2 H_2O \rightleftharpoons H_2S(g) + 2 OH^-$.

a) Añadiendo HCl concentrado.

Al añadir HCl (sea concentrado o no) aumenta la concentración de H_3O^+ , que neutralizan los iones OH^- formados en la hidrólisis, desplazándose este equilibrio a la derecha, de acuerdo con el principio de Le Chatelier. Esto hace disminuir la concentración de S^{2-} lo que hace que el equilibrio de solubilidad se desplace a la derecha, aumentando la cantidad de sulfuro de cadmio disuelto.

b) Añadiendo disolución de sulfuro de sodio.

El sulfuro de sodio se disuelve aumentando la concentración de iones S^{2-} , lo que hace que el equilibrio de solubilidad se desplace a la izquierda y la solubilidad del sulfuro de cadmio disminuya.

c) Añadiendo 100 mL de agua.

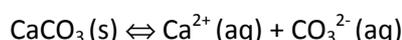
Al añadir agua disminuyen las concentraciones de iones cadmio y sulfuro, por lo que, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, el equilibrio se desplaza a la derecha, disolviéndose más sustancia.

d) Haciendo que la disolución sea básica.

Si la disolución se hace básica, al aumentar la concentración de OH^- el equilibrio de hidrólisis se desplaza a la izquierda, lo que hace que el de solubilidad también lo haga, disminuyendo la cantidad de sustancia disuelta.

44. A pesar de que el mármol (CaCO_3) es una sustancia muy poco soluble, las fachadas de mármol de los monumentos griegos están muy deterioradas en Atenas, debido principalmente al elevado grado de contaminación por lluvia ácida que el tráfico produce. Escribe los equilibrios que proporcionen una explicación a ese hecho ($K_a(\text{H}_2\text{CO}_3)=4 \cdot 10^{-7}$).

Cuando llueve, el mármol se disuelve estableciéndose el equilibrio



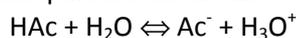
Pero el ión carbonato se transforma en el ácido débil H_2CO_3 según el proceso de hidrólisis



Si la lluvia es ácida, los iones H_3O^+ que contiene se neutralizan con los iones OH^- producidos en la hidrólisis del carbonato, cuyo equilibrio se desplaza a la derecha, de acuerdo con el principio de Le Chatelier. Como disminuye la concentración de iones CO_3^{2-} el equilibrio de solubilidad también se desplaza a la derecha, aumentando la solubilidad del carbonato de calcio y deteriorándose los monumentos.

45. Las sales cálcicas que se forman en los electrodomésticos producen un funcionamiento defectuoso, además de acortar su vida útil. Como has visto en clase, una forma sencilla de eliminar los depósitos calcáreos (de CaCO_3) de las planchas es añadir al depósito de agua vinagre caliente, dejar actuar al vinagre durante media hora y eliminarlo aclarando con agua abundante. Justifica esta técnica de limpieza, recordando que el principio activo del vinagre es el ácido acético (HAc). ($K_s(\text{CaCO}_3)=4,9 \cdot 10^{-9}$; $K_a(\text{HAc})=1,8 \cdot 10^{-5}$)

El razonamiento es exactamente el mismo, excepto que la acidez la produce el ácido acético, desplazando los equilibrios de hidrólisis y de solubilidad, desapareciendo la cal:



46. Como sabes, el cloruro de plata es una sal poco soluble. A una disolución saturada de AgCl que tiene un poco de sólido sin disolver se le añaden unas gotas de disolución de NH_3 concentrado. ¿Qué crees que se observará en relación con la cantidad de sólido? ($K_s(\text{AgCl})=1,8 \cdot 10^{-10}$ y $K_f(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)=1,2 \cdot 10^8$).

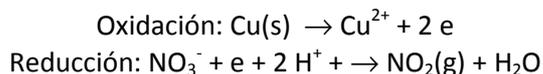
En la disolución se ha establecido el equilibrio $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$. Al añadir NH_3 se establece el equilibrio de formación del complejo que forman el Ag^+ y el NH_3 , que es muy estable y tiene mucha tendencia a formarse, $\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq})$. Por tanto, desaparecen iones Ag^+ de la disolución, por lo que el equilibrio de solubilidad del AgCl se desplaza a la derecha, de acuerdo con el principio de Le Chatelier. Como consecuencia, la solubilidad aumenta, y puede llegar a desaparecer todo el sólido.

47. Como viste en el laboratorio, el cobre reacciona con el ácido nítrico concentrado para dar nitrato de cobre (II) y dióxido de nitrógeno, de acuerdo con la reacción $\text{Cu(s)} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu(NO}_3)_2 + \text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$

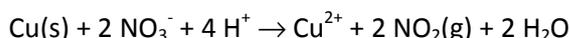
a) Ajusta la reacción por el método del ión electrón.

Las especies químicas que hay en la disolución son $\text{Cu(s)} + \text{H}^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{NO}_3^- + \text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$

El Cu pasa de número de oxidación 0 a número de oxidación +2 en el Cu^{2+} , oxidándose y perdiendo dos electrones. El N del NO_3^- pasa de número de oxidación +5 a número de oxidación +4 en el NO_2 , reduciéndose y ganando un electrón. Ajustando en carga y masa las dos semirreacciones:



La segunda reacción se tiene que producir dos veces para consumir los dos electrones que se producen en la primera reacción. Multiplicándola por 2 y sumando reactivos y productos de ambas, resulta que:



Los 4 H^+ provienen de 4 de HNO_3 . Dos de los iones NO_3^- se reducen a NO_2 , y los otros dos forman el $\text{Cu(NO}_3)_2$. Por tanto, la reacción global es $\text{Cu(s)} + 4 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu(NO}_3)_2 + 2 \text{NO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$.

b) Indica la sustancia oxidante y la sustancia que se forma en la reducción.

La sustancia oxidante es la que se reduce, el NO_3^- (o bien el HNO_3). La sustancia que se forma en la reducción es el NO_2 .

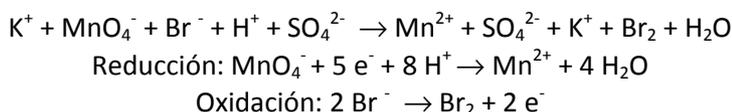
c) Determina la pureza de una muestra de cobre si al tratar 20,0 g de dicha muestra con exceso de ácido nítrico se desprenden 6 L de NO_2 , medidos a 25 °C y 1 atm ($R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Teniendo en cuenta la proporción de combinación estequiométrica (1 mol de Cu produce 2 moles de NO_2) y aplicando la ley de las proporciones constantes resulta que:

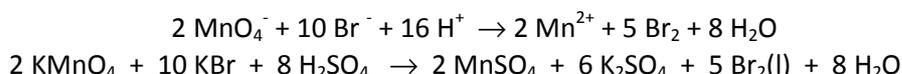
$$\frac{1 \text{ mol de Cu}}{2 \text{ mol de NO}_2} = \frac{\frac{m}{63,5 \text{ g/mol}}}{\frac{1 \text{ atm} \cdot 6 \text{ L}}{0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}} \quad m = 7,8 \text{ g de Cu} \quad \% \text{ de Cu} = \frac{7,8 \text{ g}}{20,0 \text{ g}} \cdot 100 = 39 \%$$

48. a) Ajusta la siguiente reacción redox: $\text{KMnO}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Br}_2(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}$

Las especies químicas que hay en la disolución son:



Para conseguir que se ganen en la reducción el mismo número de electrones que se pierde en la oxidación, la primera reacción se multiplica por 2 y la segunda por 5. La reacción queda en conjunto:



b) Indica la sustancia que se oxida, la sustancia oxidante y la sustancia que se forma en la reducción.

Se oxida el Br^- (KBr); la sustancia oxidante es el MnO_4^- (KMnO_4); el Mn^{2+} (MnSO_4) se forma en la reducción.

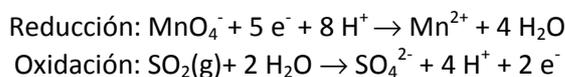
- c) Una muestra de 2,393 g de KBr impuro, cuyas impurezas no reaccionan, se disuelve y experimenta la reacción anterior, gastando totalmente 13,4 mL de disolución de permanganato 0,24 mol/L hasta que se alcanza el punto final de la valoración. Determina la pureza de la muestra.

$$\frac{10 \text{ mol de KBr}}{2 \text{ mol de KMnO}_4} = \frac{\frac{m}{119 \text{ g/mol}}}{0,0134 \text{ L } 0,24 \text{ mol/L}} \quad m = 1,914 \text{ g de KBr} \quad \% \text{ de KBr} = \frac{1,914 \text{ g}}{2,393 \text{ g}} 100 = 80 \%$$

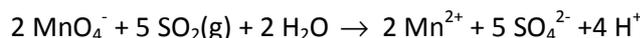
49. El SO₂ presente en la atmósfera es el principal responsable de la lluvia ácida. Para determinar la cantidad de SO₂ que hay en el aire, se disuelve en agua y se valora con permanganato de potasio, de acuerdo con la reacción escrita en forma iónica $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$

- a) Ajusta la reacción por el método del ión-electrón.

El Mn pasa de número de oxidación +7 en el MnO₄⁻ a número de oxidación +2 en el Mn²⁺, reduciéndose al ganar cinco electrones. El S del SO₂ pasa de número de oxidación +4 a número de oxidación +6 en el SO₄²⁻, oxidándose y al perder dos electrones. Ajustando en carga y masa las dos semirreacciones:



Para que se intercambie el mismo número de electrones en ambos procesos la primera reacción se debe producir dos veces y la segunda cinco. Multiplicando por esos factores las dos reacciones y sumándolas resulta que:



- b) ¿Qué sustancia se oxida? ¿Cuál es la oxidante? ¿Qué sustancia se forma en la reducción?

Se oxida el SO₂, la sustancia oxidante es el MnO₄⁻ y se forma Mn²⁺ en la reducción.

- c) El SO₂ contenido en 40 litros de aire se recoge en una disolución acuosa, y se determina que reacciona totalmente con 14,8 mL de permanganato 4 · 10⁻³ M. Calcula la concentración del SO₂ en el aire.

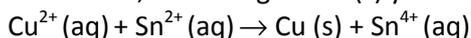
Utilizando la proporción de combinación estequiométrica (2 moles de MnO₄⁻ por cada 5 moles de SO₂):

$$\frac{5 \text{ mol de SO}_2}{2 \text{ mol de MnO}_4^-} = \frac{[\text{SO}_2] 40 \text{ L}}{0,0148 \text{ L } 0,004 \text{ mol/L}} \quad [\text{SO}_2] = 3,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

50. En el laboratorio hay un vaso de precipitados con 100 mL de una disolución de color azul, y la etiqueta indica que es 1 M en iones Cu²⁺. Si añades 10 mL de disolución de Sn²⁺ 1 M, justifica la certeza o falsedad de las afirmaciones siguientes (Eº(Cu²⁺/Cu) = 0,34 V, Eº(Sn⁴⁺/Sn²⁺) = 0,15 V y Eº(Sn²⁺/Sn) = -0,14 V).

- a) Disminuye la intensidad del color azul de la disolución.

Cierta. Si disminuye la intensidad del color azul significa que hay menos iones Cu²⁺. Por tanto, han tenido que reaccionar con los iones de Sn²⁺ añadidos, dando lugar a Cu(s) y Sn⁴⁺ de acuerdo con la reacción



Es decir, los iones Cu²⁺ se han reducido en lugar de los iones Sn²⁺, y para que eso suceda es necesario que el potencial de reducción del Cu²⁺ sea mayor que el del Sn⁴⁺. Como esto es cierto (0,34 V frente a -0,14 V), la reacción se produce y disminuye la intensidad del color.

- b) La concentración de iones Sn²⁺ permanece constante en la disolución formada.

Falsa. Dado que hay reacción, la concentración de Sn²⁺ va disminuyendo.

51. Cuando se introduce una lámina de cinc en una disolución de ácido clorhídrico, se observa que se forman burbujas de un gas que resulta ser hidrógeno. Deduce si el potencial normal de reducción del Zn^{2+} a Zn es positivo o negativo.

Las burbujas de hidrógeno se forman a partir de los iones H^+ que forma el HCl, que se reducen a H_2 . Por tanto, el Zn se debe oxidar a Zn^{2+} . Es decir, el potencial de reducción del H^+ es mayor de que el de Zn^{2+} , ya que se reduce el H^+ antes que el Zn^{2+} . Como el potencial de reducción del H^+ es 0 (valor tomado como referencia) y el de Zn^{2+} a Zn es menor, necesariamente debe ser negativo (en concreto, tiene un valor de - 0,73 V).

52. Justifica si las afirmaciones siguientes son ciertas o falsas.

a) Cuando se introduce una barra de magnesio en una disolución de iones plomo, al cabo del tiempo se puede detectar la presencia de iones Mg^{2+} ($E^\circ(Pb^{2+}/Pb) = -0,13\text{ V}$ y $E^\circ(Mg^{2+}/Mg) = -2,36\text{ V}$).

Cierta. Como los iones Pb^{2+} tienen más tendencia a reducirse que los iones Mg^{2+} , los iones Pb^{2+} se reducen mientras que el Mg se oxida a Mg^{2+} . Por tanto, al cabo de un cierto tiempo se puede detectar la presencia de estos iones.

b) Si en una disolución hay iones plata, no es necesario investigar la presencia de iones Sn(II) ($E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,80\text{ V}$, $E^\circ(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0,15\text{ V}$ y $E^\circ(Sn^{2+}/Sn) = -0,14\text{ V}$).

Cierta. Si hubiera iones Sn^{2+} , como su potencial de reducción es menor que el de los iones Ag^+ provocaría que los iones Ag^+ se redujeran a Ag, mientras que ellos se oxidarían a Sn^{4+} . Es decir, si hay Ag^+ no puede haber Sn^{2+} , ya que se oxidarían inmediatamente.

53. Dispones en el laboratorio de una barra de plata y otra de aluminio, y disoluciones 1 M de Ag^+ y de Al^{3+} .

a) Si añades a un vaso de precipitados disolución de Ag^+ e introduces la barra de aluminio, ¿se modificará la concentración de iones plata en la disolución? ($E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,80\text{ V}$ y $E^\circ(Al^{3+}/Al) = -1,68\text{ V}$)

Como el potencial de reducción de Ag^+ es mayor que el de Al^{3+} , serán los iones Ag^+ los que se reduzcan a Ag, mientras que el Al se oxidará a Al^{3+} . Por tanto, disminuirá la concentración de iones Ag^+ conforme se vaya produciendo la reacción.

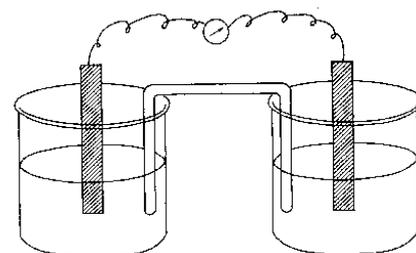
b) En la pila que puedes construir con las sustancias anteriores, detalla la reacción producida, la notación de la pila y su voltaje.

La reacción de pila será $Ag^+(aq) + Al(s) \rightarrow Ag(s) + Al^{3+}$, cuya notación es:



Su voltaje se calculará como la diferencia de potencial entre los dos electrodos (el de mayor potencial menos el de menor). Es decir, $\xi = 0,80\text{ V} - (-1,68\text{ V}) = 2,48\text{ V}$

54. En la figura tienes un esquema de una pila. Dispones de una barra de aluminio y de otra de níquel, de disoluciones 1 M de Ni^{2+} y de Al^{3+} así como de disolución concentrada de KCl. Utilizando el dibujo, explica brevemente cómo funciona la pila que puedes montar, detallando las reacciones en cada electrodo (la oxidación, en el de la izquierda), la reacción total producida, la notación de la pila y el voltaje que produce ($E^\circ(Ni^{2+}/Ni) = -0,25\text{ V}$ y $E^\circ(Al^{3+}/Al) = -1,68\text{ V}$).



Como el potencial de reducción del Ni^{2+} es mayor que el del Al^{3+} , el Ni^{2+} se reduce a Ni y el Al se oxida a Al^{3+} . Las reacciones en cada electrodo son $Al(s) \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$ y $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni(s)$.

La reacción de pila es $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + \text{Al}(\text{s}) \rightarrow \text{Ni}(\text{s}) + \text{Al}^{3+}$, cuya notación es $\text{Al}(\text{s}) / \text{Al}^{3+}(\text{aq}, 1\text{M}) // \text{Ni}^{2+}(\text{aq}, 1\text{M}) / \text{Ni}(\text{s})$. El voltaje de la pila es $\xi = -0,25\text{ V} - (-1,68\text{ V}) = 1,43\text{ V}$ (la diferencia entre el potencial mayor y el menor).

Para construir la pila, en el vaso de precipitados de la izquierda se añade la disolución de Al^{3+} y se introduce la barra de Al, mientras que en la de la derecha se colocan la disolución de Ni^{2+} y la barra de Ni. El tubo en U se llena de disolución de KCl y se coloca invertido (puente salino). Su función es mantener neutras las dos disoluciones (como en el vaso de la izquierda se forman iones positivos Al^{3+} , desde el puente salino pasan iones Cl^- , mientras que en el de la derecha desaparecen iones Ni^{2+} y desde el puente salino pasan iones K^+). Los electrones que se forman en el electrodo de Al pasan al electrodo de Ni a través del circuito externo, dando lugar a corriente eléctrica.

55. Una disolución acuosa de iones níquel se electroliza con una corriente constante de 12 amperios para recubrir una pieza metálica. Al cabo de 10 minutos se han depositado 1,456 g de metal. ¿Qué carga tenían los iones níquel en la disolución inicial? (1 F = 96500 C/mol).

Aplicando la ley de Faraday con los datos disponibles se determinará cuántos electrones intercambia el ión, valor que coincide con su carga:

$$\frac{M}{nF} = \frac{m}{It}; \quad \frac{58,71\text{ g/mol}}{n \cdot 96500\text{ C/mol}} = \frac{1,456\text{ g}}{12\text{ A} \cdot 600\text{ s}}; \quad n = 3 \text{ y son iones } \text{Ni}^{3+}$$

56. Una disolución acuosa de un ión metálico de carga +3 se electroliza con una corriente constante de 12 amperios para recubrir electrolíticamente el pomo metálico para una puerta. Al cabo de 20 minutos se han depositado 2,586 g de metal. ¿De qué metal se trata? (1 F = 96500 C/mol).

Aplicando la ley de Faraday con los datos disponibles se determinará cuál es la masa molar M del metal, valor que permite su identificación:

$$\frac{M}{nF} = \frac{m}{It}; \quad \frac{M}{3 \cdot 96500\text{ C/mol}} = \frac{2,586\text{ g}}{12\text{ A} \cdot 1200\text{ s}}; \quad M = 52,0\text{ g/mol}$$

Al buscar en la tabla periódica un metal con esa masa molar, se determina que el elemento es el cromo.