

PROBLEMA 1.- a) Se preparan en el laboratorio disoluciones acuosas de las sales: NH_4NO_3 y NaCN . Escribe la ecuación química de la disociación de cada sal en agua y explica, justificadamente, si las disoluciones tendrán un carácter ácido, básico o neutro. (1 punto)

b) Se tiene 1 L de una disolución de HCl de $\text{pH} = 2$, ¿qué volumen de disolución habría que tener para que su pH aumente en una unidad?

DATOS: $K_a(\text{HCN}) = 6,1 \times 10^{-10}$; $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \times 10^{-5}$.

Solución:

a) La ecuación química correspondiente a la disociación de las sales propuestas son:



En la disolución del nitrato de amonio, el ión NO_3^- es la base conjugada muy débil del ácido muy fuerte HNO_3 , por lo que no sufre hidrólisis, mientras que el catión amonio, NH_4^+ , es el ácido conjugado relativamente fuerte de la base débil NH_3 , y si sufre hidrólisis, siendo su ecuación:

$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$, en la que aparece un aumentando la concentración de iones oxonios, H_3O^+ , lo que provoca un pH de la disolución inferior a 7, siendo por ello la disolución ácida.

En la disolución del NaCN , el catión Na^+ es el ácido conjugado muy débil de la base muy fuerte NaOH , no sufriendo hidrólisis. Por el contrario, el anión cianuro, CN^- , es la base conjugada relativamente fuerte del ácido débil cianhídrico, HCN , que si sufre hidrólisis según la ecuación:

$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$, en la que aparece una concentración de iones hidróxidos, OH^- , lo que proporciona a la disolución un pH superior a 7, por lo que la disolución es de carácter básico.

b) Cálculo de $[\text{H}^+]$ inicial. El pH es: $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$; y como el $\text{pH} = 2$, se tiene: $[\text{H}^+] = 10^{-2}$ M.

Cálculo de $[\text{H}^+]$ final. $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$; $\text{pH} = 3$ así que $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ M.

El número de moles iniciales será de 10^{-2} moles por tener 1 L de disolución, y éstos se mantienen en la disolución final. Así: $V = 10 \text{ L} \Rightarrow 10^{-3} \text{ M} = 10^{-2} \text{ mol} / V$

Resultado: a) El anión NH_4^+ , se hidroliza y produce un pH básico; En la otra sal es el CN^- quien se hidroliza dando carácter básico a la disolución. b) $V = 10 \text{ L}$.

PROBLEMA 2.- El producto de solubilidad del fluoruro de calcio es $K_{ps} = 3,4 \times 10^{-11}$.

a) Escriba el equilibrio de solubilidad del fluoruro de calcio y calcule la concentración, en mol / L, de los iones calcio y fluoruro en una disolución saturada. (1 punto)

b) ¿Qué volumen de agua se necesitaría para conseguir una disolución saturada al disolver 1 g de fluoruro de calcio? (0,5 puntos)

c) Determine la solubilidad del fluoruro de calcio en una disolución 0,5 M de fluoruro de potasio. Considere que el fluoruro de potasio está totalmente disociado.

DATOS: $A_r(\text{Ca}) = 40 \text{ u}$; $A_r(\text{F}) = 19 \text{ u}$.

Solución:

a) Equilibrio de solubilidad de la sal CaF_2 , es $\text{CaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{F}^-(\text{ac})$. Del equilibrio se determina que si la solubilidad de la sal es S, la del catión Ca^{2+} también es S, y la del anión F^- , que aparece en el equilibrio con doble cantidad de moles que la de la sal, 2 a 1, tiene una solubilidad 2S, por lo que llevando a la expresión de la constante de solubilidad K_{ps} los correspondientes valores de concentración o solubilidad, se obtiene el valor de la concentración pedido, después de operar.

$$K_{ps} = [\text{F}^-]^2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] = (2 \cdot S)^2 \cdot S = 4 \cdot S^3 = 3,4 \cdot 10^{-11}, \text{ de donde } S = \sqrt[3]{\frac{34 \cdot 10^{-12}}{4}} = 2,04 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

La concentración de los iones es: $[\text{Ca}^{2+}] = 2,04 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, y la de los iones F^- igual al doble de la de los iones Ca^{2+} , es decir, $[\text{F}^-] = 2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] = 2 \cdot 2,04 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 4,08 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

b) Los moles de CaF_2 correspondientes a la masa de sal utilizada son:

$$n(\text{CaF}_2) = \frac{1 \text{ g}}{78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0128 \text{ mole de } \text{CaF}_2.$$

Para conseguir una disolución saturada la sal ha de tener la misma concentración que la del apartado a), es decir, $[\text{CaF}_2] = 2,04 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, luego, como esta concentración es el cociente entre los moles de sal y el volumen de disolución, despejando de la expresión de molaridad el volumen, sustituyendo los valores y operando se tiene el valor:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} \Rightarrow V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,0128 \text{ moles}}{2,04 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 62,84 \text{ L}$$

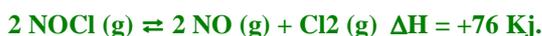
c) La sal KF se encuentra en disolución completamente ionizada, $\text{KF (s)} \rightleftharpoons \text{K}^+ (\text{ac}) + \text{F}^- (\text{ac})$, por lo que, la concentración de iones F^- en la disolución es la de este anión, 0,5 M. La concentración de la sal CaF_2 es S' , igual que la de iones Ca^{2+} , por lo que, sustituyendo valores en la constante de equilibrio de la disolución de la sal, K_{ps} y operando se determina el valor de la solubilidad S' de la sal:

$$K_{ps} = [\text{F}^-]^2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] = (2 \cdot S')^2 \cdot S' = 0,5^2 \cdot S' = 3,4 \cdot 10^{-11}, \text{ de donde,}$$

$$S' = \frac{K_{ps}}{0,5^2} = \frac{3,4 \cdot 10^{-11}}{0,5^2} = 1,36 \cdot 10^{-10} \text{ M.}$$

Resultado: a) $[\text{Ca}^{2+}] = 2,04 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{F}^-] = 4,08 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; b) $V = 62,84 \text{ L}$; c) $S' = 1,36 \cdot 10^{-10} \text{ M}$.

CUESTIÓN 2.- Considere la siguiente reacción de descomposición del NOCl:



¿Qué efecto tendrán sobre el equilibrio las siguientes acciones? Justifique las respuestas:

- Añadir más Cl_2 al recipiente de la reacción.
- Un aumento de la temperatura.
- Un aumento de la presión total.
- Añadir un catalizador.

Solución:

a) Principio de Le Chatelier: Si aumenta la cantidad de alguno de los productos, el equilibrio evoluciona para compensar este efecto, por lo que se desplazará en el sentido en el que se disminuya la cantidad del mismo, hacia la izquierda.

Si se añade mas cantidad de Cl_2 el equilibrio se desplazará hacia la izquierda (hacia la formación de NOCl.

b) Principio de Le Chatelier: Si se aumenta la temperatura del sistema en equilibrio, éste compensará este efecto desplazándose en el sentido en el que absorba el calor.

Como la reacción es endotérmica ($\Delta H > 0$), el equilibrio se desplazará hacia la derecha, hacia la formación de los productos..

c) Principio de Le Chatelier: Cuando se aumenta la presión de un sistema en equilibrio, éste evolucionará para compensar el efecto desplazándose hacia donde haya un menor número de moles gaseosos. En los productos hay 3 moles gaseosos mientras que en el reactivo hay 2 moles, luego, se desplaza hacia la izquierda hacia la formación de NOCl.

d) Un catalizador no influye sobre la posición de un equilibrio, sólo afecta a la velocidad con la que se alcanza ese equilibrio.

CUESTIÓN 3.- Teniendo en cuenta los siguientes potenciales de reducción estándar:

$E^\circ (\text{Br}_2/\text{Br}^-) = +1,07 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$. Conteste a las siguientes preguntas razonando la respuesta:

- ¿Qué semisistema es el más oxidante y cuál es el más reductor? (1 punto)
- ¿Se podría disolver Cu con ácido clorhídrico? (0,5 puntos)
- ¿Qué ocurriría al introducir virutas de hierro en una disolución de sulfato de cobre (II)?

Solución:

a) El poder oxidante de una especie es su capacidad para oxidar a otra especie, reduciéndose ella misma. Por lo tanto, cuanto más positivo sea su potencial de reducción, mayor será su poder oxidante. En este caso el semisistema más oxidante es el $(\text{Br}_2/\text{Br}^-)$. Por el contrario, cuanto más negativo sea el potencial de reducción de una especie, mayor será su poder reductor, es decir, de reducir a otra especie oxidándose a su vez. En este caso el semisistema más reductor es el $(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$.

b) $\text{Cu} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2$? Para que las reacciones sean espontáneas se tiene que cumplir que ΔG sea menor que 0, y como $\Delta G = -nF\Delta E^\circ$, $E^\circ > 0$, es decir, $E^\circ (\text{reducción}) - E^\circ (\text{oxidación}) > 0$.

$$\text{En este caso: } \Delta E^\circ = E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,0 - (+0,34) = -0,34 \text{ V.}$$

Como $\Delta E < 0$, no se disolverá el Cu con ácido clorhídrico.

c) $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$? En este caso: $\Delta E^\circ = E^\circ (\text{reducción}) - E^\circ (\text{oxidación}) = E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = +0,34 - (-0,44) = +0,78 \text{ V}$. Como $\Delta E^\circ > 0$, se producirá una reacción espontánea en la que el Fe se disolverá y el cobre precipitará como cobre elemental.

PROBLEMA 3.- En la combustión de 2,5 g de benceno (C₆H₆) líquido se obtienen dióxido de carbono gas y agua líquida. El calor que se libera en este proceso, llevado a cabo a presión constante de 1 atm y 298 K, es de 104,8 kJ.

a) Escribe y ajusta la ecuación de combustión de benceno y calcula la entalpía molar estándar de combustión del mismo. (1 punto)

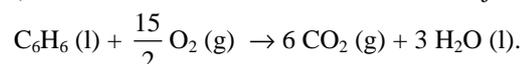
b) Usando los datos proporcionados, calcula la entalpía de formación del hidrocarburo en esas condiciones de presión y temperatura. (0,5 puntos)

c) ¿Qué signo tendrá la variación de entropía de la combustión de benceno? (0,5 puntos)

DATOS: ΔH_f° (kJ · mol⁻¹): CO₂ (g) = - 393,5; H₂O (l) = - 285,8; A_r(C) = 12 u; A_r(H) = 1 u.

Solución:

a) La ecuación de combustión del benceno ajustada es:



La entalpía molar estándar de la combustión, se determina a partir del calor de combustión de los

$$2,5 \text{ g de benceno: } \Delta H^\circ_{\text{combustión}} = \frac{104,8 \text{ kJ}}{2,5 \text{ g } C_6H_{12}} \cdot \frac{78 \text{ g } C_6H_{12}}{1 \text{ mol } C_6H_{12}} = 3.269,76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) La variación de entalpía de la reacción de combustión se determina por la expresión:

$$\Delta H^\circ_r = \sum a \cdot \Delta H^\circ_{f \text{ productos}} - \sum b \cdot \Delta H^\circ_{f \text{ reactivos}} = 6 \Delta H^\circ(CO_2) + 3 \Delta H^\circ(H_2O) - \Delta H^\circ(C_6H_6).$$

Despejando la entalpía de formación del benceno, sustituyendo valores y operando, se obtiene su valor: $\Delta H^\circ(C_6H_6) = 3269,76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 6 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,8) = 51,36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

c) Para analizar la variación de entropía nos fijamos en la variación de moles gaseosos, ya que son los que suponen un mayor grado de desorden. Hay 6 moles de gas en los productos y 7,5 moles de gas en los reactivos, por lo tanto, $\Delta S < 0$.

Resultado: a) $\Delta H^\circ_{\text{combustión}} = 3.269,76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $\Delta H^\circ(C_6H_6) = 51,36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; c) $\Delta S < 0$.

PROBLEMA 4.- Se introducen 2 moles de dióxido de azufre y 2 mol de oxígeno molecular en un recipiente de 8 L y la mezcla se calienta a 730 °C, produciéndose trióxido de azufre. $2 SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 SO_3(g)$ Si cuando se alcanza el equilibrio quedan 0,25 moles de dióxido de azufre, calcula:

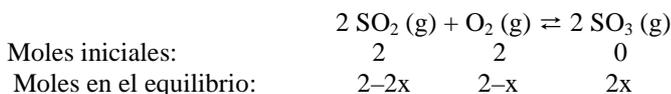
a) Los gramos de trióxido de azufre en el equilibrio. (0,75 puntos)

b) Las constantes K_c y K_p para este equilibrio. (1,25 puntos)

DATOS: R = 0,082 atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹; A_r(S) = 32 u; A_r(O) = 16 u.

Solución:

a) Llamando x a los moles de SO₂ que se disocian por mol, los moles de cada especie al inicio y en el equilibrio son:



Si en el equilibrio quedan 0,25 moles de SO₂, los moles de esta especie que se han disociado son:

Moles SO₂ en el equilibrio: $2 - 2 \cdot x = 0,25$ mol de donde, $x = 0,875$ mol.

Los moles de las demás especies en el equilibrio son: n(O₂) = 2 - x = 2 - 0,875 = 1,125 moles; y de SO₃: $2 \cdot x = 2 \cdot 0,875 = 1,75$ moles.

Los gramos de SO₃ en el equilibrio son: $1,75 \text{ moles} \cdot \frac{80 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 140 \text{ g de } SO_3$.

b) La concentración en el equilibrio de cada una de las especies es:

$$[SO_2] = \frac{0,25 \text{ moles}}{8 \text{ L}} = 0,03 \text{ M}; \quad [O_2] = \frac{1,125 \text{ moles}}{8 \text{ L}} = 0,14 \text{ M}; \quad [SO_3] = \frac{1,75 \text{ moles}}{8 \text{ L}} = 0,22 \text{ M}.$$

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

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \cdot [O_2]} = \frac{0,22^2}{0,03^2 \cdot 0,14} = 384,12.$$

De la relación entre K_c y K_p , sabiendo que $\Delta n = -1$, moles de productos menos moles de reactivos, se determina el valor de K_p : $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = 384,12 \cdot (0,082 \cdot 1003)^{-1} = 4,67$.

Resultado: a) g SO₃ en el equilibrio = 140; b) K_c = 384,12; K_p = 4,67.

PROBLEMA 5.- Considere la siguiente reacción:



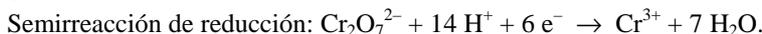
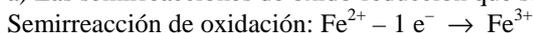
a) Ajusta la ecuación iónica por el método del ión-electrón y escribe la ecuación molecular completa. Indica el agente oxidante y el reductor. (1 punto)

b) Se parte de una muestra de 20 g de sulfato de hierro(II) con una pureza del 85%, ¿cuántos gramos de sulfato de hierro(III) se obtendrán si el rendimiento de la reacción es del 70%?

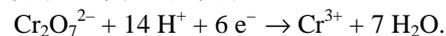
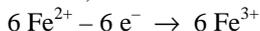
DATOS: A_r(Fe) = 56 u; A_r(S) = 32 u; A_r(O) = 16 u.

Solución:

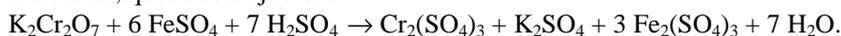
a) Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 6 se igualan los electrones y al sumar ambas semirreacciones, se eliminan los electrones y aparece la ecuación iónica ajustada:



$6 \text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 6 \text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$. Llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, queda esta ajustada:



El agente oxidante es el que provoca la oxidación de otro, en este caso el catión Fe^{2+} , que al oxidarse produce la reducción del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, es el agente reductor, mientras que el agente reductor es el que provoca la reducción de otro, este anión, al reducirse a Cr^{3+} , provoca la oxidación de Fe^{2+} , por lo que es el agente oxidante.

b) Los gramos puros de FeSO_4 en la muestra son: $20 \text{ g muestra} \cdot \frac{85 \text{ g puro}}{100 \text{ g muestra}} = 17 \text{ g puros}$, a

los que corresponden los moles: $17 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{152 \text{ g}} = 0,11 \text{ moles FeSO}_4$.

Al ser la estequiometría de la reacción 6 a 3, es decir, 6 moles de sulfato de hierro (II) producen 3 moles de sulfato de hierro (III), los moles de esta especie que se obtienen son:

$$n \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 0,11 \text{ moles FeSO}_4 \cdot \frac{3 \text{ moles Fe}_2(\text{SO}_4)_3}{6 \text{ moles FeSO}_4} = 0,055 \text{ moles}.$$

Como el rendimiento de la reacción es del 70 %, los moles puros que realmente se obtienen son:

$0,055 \text{ moles} \cdot \frac{70}{100} = 0,0385 \text{ moles de Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ puros, a los que corresponden la masa:

$$0,0385 \text{ moles} \cdot \frac{400 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 15,4 \text{ g}.$$

Resultado: b) 15,4 g de Fe₂(SO₄)₃.

PROBLEMA 6.- Se toman 50 mL de una disolución 0,6 M de HCl y se diluyen hasta 75 mL. La disolución resultante necesitó de 40 mL de una disolución de NaOH para su neutralización.

a) Calcula la concentración final de la disolución de HCl. (0,5 puntos)

b) Calcula la concentración de la disolución de NaOH. (0,5 puntos)

c) Calcula el pH de la disolución obtenida al mezclar 25 mL de la disolución de HCl y 20 mL de la de NaOH.

Solución:

a) La concentración de la disolución de HCl después de la dilución es: $[\text{HCl}]_n = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}}$,

siendo los moles de HCl que se diluyen, $n(\text{HCl}) = M \cdot V = 0,6 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,03 \text{ moles}$, que al encontrarse disueltos en un volumen total de 0,075 L, proporciona a la disolución la concentración:

$$[\text{HCl}] = \frac{0,03 \text{ moles}}{0,075 \text{ L}} = 0,4 \text{ M.}$$

b) La reacción de neutralización es: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, en la que 1 mol de ácido reacciona con un mol de base para alcanzar la neutralización. Luego, al contener la disolución 0,03 moles de ácido, ello indica que de base también ha de haber 0,03 moles, por lo que la concentración de la

disolución de base inicial, $[\text{NaOH}] = \frac{0,03 \text{ moles}}{0,040 \text{ L}} = 0,75 \text{ M.}$

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

$$n(\text{HCl}) = M \cdot V = 0,4 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,025 \text{ L} = 0,01 \text{ moles.}$$

$$n'(\text{NaOH}) = M' \cdot V' = 0,75 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,020 \text{ L} = 0,015 \text{ moles.}$$

La base, NaOH, es el reactivo que se encuentra en exceso, por lo que, después de la neutralización quedan $0,015 - 0,01 = 0,005$ moles de NaOH, que se encuentran disueltos en un volumen total de 45 mL, por lo que la disolución presenta una concentración de iones hidróxidos, OH^- , que es la que proporciona un pH básico.

$$[\text{NaOH}] = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,005 \text{ moles}}{0,045 \text{ L}} = 0,11 \text{ M.}$$

El pOH de la disolución es: $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,11 = 0,96$, y al ser, $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$, su valor es: $\text{pH} = 14 - 0,96 = 13,04$.

Resultado: a) $[\text{HCl}] = 0,4 \text{ M}$; b) $[\text{NaOH}] = 0,75 \text{ M}$; c) $\text{pH} = 13,04$.