

**PROBLEMA 1.** -La concentración de una disolución de amoníaco en agua es 0,15 M.

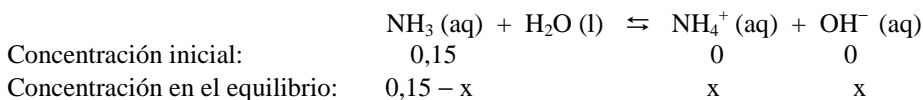
a) Calcula el pH de la disolución y el grado de disociación del amoníaco.

b) A 1 L de esa disolución de amoníaco se le añaden 6,5 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , sin que varíe el volumen. Calcula el pH de la disolución resultante.

DATOS.  $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ;  $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$ ,  $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$ ,  $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$ .

Solución:

a) Llamando “x” a la concentración de base que se disocia, la concentración de las distintas especies al inicio y en el equilibrio es:



Llevando estas concentraciones a la constante básica,  $K_b$ , del  $\text{NH}_3$ , despreciando x en el denominador por ser muy inferior a 0,15, sale para el valor de x:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,15 - x} \Rightarrow x = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,15} = 1,64 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

Esta concentración de iones  $\text{OH}^-$  permite determinar el pOH de la disolución, que restado de 14 proporciona el pH de la misma:  $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 1,64 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 1,64 = 3 - 0,21 = 2,79$ , y el pH:  $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,79 = 11,21$ .

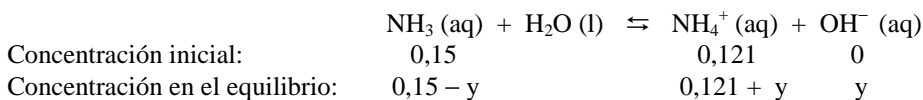
El grado de ionización se obtiene dividiendo los moles o concentración disociados entre los moles o concentración inicial:  $\alpha = \frac{\text{concentración disociada}}{\text{concentración inicial}} = \frac{1,64 \cdot 10^{-3}}{0,15} = 0,0109 = 1,09 \%$

b) Los moles de amoníaco en 1 L de disolución son:

$n(\text{NH}_3) = M \cdot V = 0,15 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 1 \text{ L} = 0,15 \text{ moles}$ . Si se le adiciona a este litro de disolución

6,5 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , son  $6,5 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{53,5 \text{ g}} = 0,121 \text{ moles}$  de ión amonio, que es su concentración al equilibrio,

luego, llamando “y” a la concentración de base que se disocia, la concentración de las distintas especies al inicio y en el equilibrio es:



Llevando estas concentraciones a la constante básica,  $K_b$ , del  $\text{NH}_3$ , despreciando y en la suma y resta del numerador y denominador por ser muy inferior a 0,121 y 0,15, sale para el valor de y:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(0,121 + y) \cdot y}{0,15 - y} \Rightarrow y = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,15}{0,121} = 2,23 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

Esta concentración de iones  $\text{OH}^-$  permite determinar el pOH de la disolución, que restado de 14 proporciona el pH de la misma:  $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 2,23 \cdot 10^{-5} = 5 - \log 2,23 = 5 - 0,35 = 4,65$ , y el pH:  $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,65 = 9,35$ .

**Resultado: a) pH = 11,21;  $\alpha$  = 1,09 %; b) pH = 9,35.**

**PROBLEMA 2.-** En un reactor de 50 L se introducen 5 moles de tetraóxido de dinitrógeno y se eleva la temperatura hasta 330 K. Cuando se alcanza el equilibrio  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ , en el interior del reactor la presión total es de 3,5 atm.

a) Calcula el número de moles de cada especie en el equilibrio y el valor de  $K_c$ .

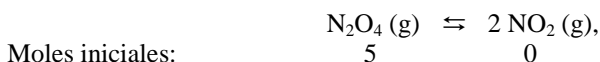
b) Calcula el grado de disociación del  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ .

c) Si el volumen del reactor se reduce a la mitad ¿aumentará la cantidad de  $\text{NO}_2$ ?

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

Solución:

a) Llamando x a los moles de tetraóxido que se descompone, los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son



Moles en el equilibrio:  $5 - x$                        $2x$

Los moles totales en el equilibrio son:  $n_t = 5 - x + 2x = 5 + x$ . Despejando en la ecuación de estado de los gases ideales, el número de moles, sustituyendo las demás variables por sus valores y operando, se tiene para  $x$  el valor:

$$P \cdot V = n_t \cdot R \cdot T \rightarrow n_t = 5 + x = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{3,5 \text{ atm} \cdot 50 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 330 \text{ K}} = 6,47 \text{ moles}, x = 1,47 \text{ moles}.$$

Luego, los moles de cada especie en el equilibrio son:  $\text{N}_2\text{O}_4 = 5 - 1,47 = 3,53$  moles;

$\text{NO}_2 = 2 \cdot 1,47 = 2,94$  moles.

b) El grado de disociación se obtiene dividiendo los moles disociados entre los moles iniciales.

Si se multiplica por 100 se obtiene expresado en tanto por ciento:  $\alpha = \frac{1,47 \text{ moles}}{5 \text{ moles}} \cdot 100 = 29,4 \%$ .

c) Al reducir el volumen a la mitad, el sistema evoluciona desplazando el equilibrio en el sentido en el que aparece una menor cantidad de materia, menos moles, hacia la izquierda, por lo que la cantidad de  $\text{NO}_2$  disminuye.

**Resultado:** a)  $\text{N}_2\text{O}_4 = 3,53$  moles;  $\text{NO}_2 = 2,94$  moles; b)  $\alpha = 29,4 \%$ ; c)  $\text{NO}_2$  disminuye.

**CUESTIÓN 3.- Considere el proceso  $\text{ZnS (s)} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{ZnO (s)} + \text{SO}_2 \text{ (g)}$ .**

a) **Escribe la expresión de su  $K_p$ .**

b) **Determina si  $\Delta S$  de la reacción directa es positiva o negativa e interpreta el significado del signo.**

c) **Al aumentar la temperatura se observa que disminuye la cantidad de  $\text{SO}_2$ . Explica si la reacción es endotérmica o exotérmica.**

d) **Se quiere aumentar la cantidad de  $\text{ZnO}$  modificando la presión del sistema. Justifica si es posible conseguirlo.**

Solución:

a) La expresión de la constante de equilibrio  $K_p$  es:  $K_p = \frac{P_p(\text{SO}_2)}{P_p(\text{O}_2)^{\frac{3}{2}}}$ .

b) La variación de entropía hacia la derecha es negativa al disminuir el desorden molecular del sistema, es decir, dicha variación es menor que cero,  $\Delta S < 0$ , lo que hace que el signo que precede a la variación de entropía sea negativo.

c) Al aumentar la temperatura se suministra calor al sistema, y este responde absorbiendo dicho calor, por lo que se desplaza el equilibrio químico en el sentido endotérmico de la reacción, hacia la izquierda, lo que pone de manifiesto que la reacción es exotérmica.

d) Aumentando la presión. Esto lo que hace es disminuir el volumen del reactor, y ello, provoca que el sistema evolucione en el sentido en el que aparece una disminución de materia gaseosa, de moléculas, hacia la derecha, provocando un aumento de la producción de  $\text{ZnO}$ .

**CUESTIÓN 4.- Se construye una pila con un electrodo de cinc, sumergido en una disolución de iones  $\text{Zn}^{2+}$  y un electrodo de plata sumergido en una disolución de iones  $\text{Ag}^+$ .**

a) **¿Qué proceso tiene lugar en el cátodo? ¿y en el ánodo? Ajusta ambas semirreacciones y la ecuación iónica global.**

b) **Calcula el valor de  $\Delta E^0$  de la pila.**

c) **Si el cátodo se sustituye por un electrodo de hierro sumergido en una disolución de iones  $\text{Fe}^{2+}$  ¿funcionará espontáneamente la pila?**

**DATOS:**  $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ ,  $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ ,  $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ .

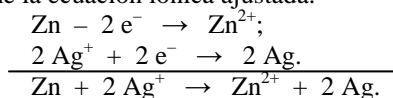
Solución:

a) En la pila construida en función de los pares estándar de reducción, el ánodo lo forma la barra de cinc sumergida en una disolución de sus cationes,  $\text{Zn}^{2+}$ . En este electrodo se produce la oxidación. El cátodo lo forma la barra de plata sumergida en una disolución de sus cationes,  $\text{Ag}^+$ . En este electrodo tiene lugar la reacción de reducción.

Ánodo: se produce la semirreacción de oxidación:  $\text{Zn} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ ;

Cátodo: tiene lugar la semirreacción de reducción:  $\text{Ag}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ .

Multiplicando la semirreacción de reducción por 2 y sumándolas, se eliminan los electrones y se obtiene la ecuación iónica ajustada.



b) El potencial de la pila se obtiene restando al potencial del cátodo el del ánodo, es decir:

$$\Delta E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,80 \text{ V} - (-0,76) \text{ V} = 1,56 \text{ V}.$$

c) El potencial de la pila que se forma toma el valor:

$\Delta E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = -0,44 \text{ V} - (-0,76) \text{ V} = 0,32 \text{ V}$ , que al ser positivo pone de manifiesto que la reacción correspondiente a la pila se produce espontáneamente.

**PROBLEMA 3.- El sulfuro de hidrógeno gaseoso reacciona con una disolución de ácido nítrico para producir azufre elemental sólido, óxido de nitrógeno (II) gaseoso y agua.**

a) **Ajusta la ecuación por el método del ion-electrón. Escribe la ecuación molecular completa.**

b) **Calcula el volumen de disolución de HNO<sub>3</sub>, del 58 % de riqueza en masa y de densidad 1,36 g · mL<sup>-1</sup>, que se necesita para que, por reacción con H<sub>2</sub>S, se obtengan 18 g de S.**

**DATOS: A<sub>r</sub>(S) = 32 u, A<sub>r</sub>(O) = 16 u, A<sub>r</sub>(N) = 14 u, A<sub>r</sub>(H) = 1 u.**

Solución:

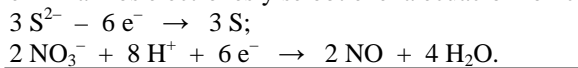
a) La reacción que se produce es:  $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ .

Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:

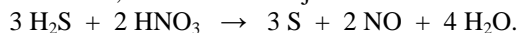
Semirreacción de oxidación:  $\text{S}^{2-} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{S}$ ;

Semirreacción de reducción:  $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3 y la de reducción por 2 y sumándolas, se eliminan los electrones y se obtiene la ecuación iónica ajustada:



molecular, se obtiene ésta ajustada:



b) La concentración molar de 1 L de disolución de HNO<sub>3</sub> es:

$$1,36 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{58 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3} = 12,52 \text{ M}.$$

$$\text{Los moles de S que se quieren obtener son: } n(\text{S}) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{18 \text{ g}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,56 \text{ moles}.$$

Al ser la estequiometría de la reacción 2 a 3, es decir, 2 moles de ácido nítrico producen 3 moles de azufre, al quererse obtener 0,56 moles, de ácido se necesitarán  $0,56 \text{ moles} \cdot \frac{2}{3} = 0,37 \text{ moles}$ , que han de

encontrarse disueltos en el volumen de disolución del HNO<sub>3</sub>:  $V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,37 \text{ moles}}{12,52 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,03 \text{ L}$ , o lo

que es lo mismo,  $V = 30 \text{ mL}$ .

**Resultado: b) V = 30 mL.**

**CUESTIÓN 6.- Indica de forma cualitativa (especifica únicamente si será ácido, básico o neutro) y de forma razonada el pH de la disolución resultante de mezclar volúmenes iguales de las disoluciones de cada uno de los siguientes apartados. Escribe la reacción que tiene lugar.**

a) **HCl 1 M + NaOH 1 M**

b) **HCl 1 M + NaOH 2 M**

c) **HAc 1 M + NaOH 1 M**

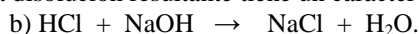
d) **HCl 1 M + NH<sub>3</sub> 1 M**

**DATOS: K<sub>a</sub>(HAc) = 1,8 · 10<sup>-5</sup>, K<sub>b</sub>(NH<sub>3</sub>) = 1,8 · 10<sup>-5</sup>.**

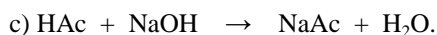
Solución:

a)  $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

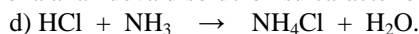
Por ser los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  el ácido y la base conjugada extremadamente débiles, de la base y ácido muy fuerte  $\text{NaOH}$  y  $\text{HCl}$ , no sufren hidrólisis y por consumirse un mol de base con un mol de ácido, la disolución resultante tiene un carácter neutro, es decir,  $\text{pH} = 7$ .



En este caso, al ser doble la concentración de base que la de ácido, al utilizarse el mismo volumen de ambas disoluciones, se utiliza el doble número de moles de  $\text{NaOH}$  que de  $\text{HCl}$ , por lo que en la nueva disolución hay un exceso de base y eso hace que el carácter de la disolución sea básico, es decir,  $\text{pH} > 7$ .



El  $\text{Na}^+$  es el ácido conjugado extremadamente débil de la base muy fuerte  $\text{NaOH}$ , y no sufre hidrólisis, pero el  $\text{Ac}^-$  es la base conjugada, relativamente fuerte del ácido débil  $\text{HAc}$ , y sufre hidrólisis, siendo su ecuación:  $\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HAc} + \text{OH}^-$ , y la producción de iones hidróxidos, es la que proporciona a la nueva disolución su carácter básico, es decir,  $\text{pH} > 7$ .



En este caso es el anión  $\text{Cl}^-$  la base conjugada extremadamente débil del ácido muy fuerte  $\text{HCl}$ , y no se hidroliza, pero el catión  $\text{NH}_4^+$  es el ácido conjugado relativamente fuerte de la base débil  $\text{NH}_3$ , y se hidroliza según la ecuación:  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ , siendo los iones oxonios los que hace que el carácter de la nueva disolución sea ácido, es decir,  $\text{pH} < 7$ .

**PROBLEMA 4.- El naftaleno ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) es un sólido que reacciona con oxígeno para producir dióxido de carbono y agua.**

**a) Ajusta la reacción de combustión, con los reactivos y productos en su estado estándar.**

**b) Calcula el volumen de oxígeno, medido a 1 atm y 273 K, que se consume en la combustión de 1 kg de naftaleno.**

**c) Calcula el valor de  $\Delta H^\circ$  molar para la reacción de combustión.**

**d) Si el valor de  $\Delta S^\circ$  de la reacción es  $+198,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; ¿para qué temperaturas será espontánea la reacción?**

**DATOS:**  $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$ ,  $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$ .  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ :  $\text{C}_{10}\text{H}_8 (\text{s}) = 75,8$ ;  $\text{CO}_2 (\text{g}) = -393,5$ ;  $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) = -285,5$ .

Solución:

a) La reacción de combustión es:  $\text{C}_{10}\text{H}_8 + 12 \text{O}_2 \rightarrow 10 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ .

b) Los moles de naftaleno que se queman son:  $n(\text{C}_{10}\text{H}_8) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{1.000 \text{ g}}{128 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 7,81$ .

Al ser la estequiometría de la reacción 1 a 12, es decir, se consumen 12 moles de oxígeno por 1 mol de naftaleno, los moles de oxígeno que se utilizarán son  $7,81 \text{ moles} \cdot 12 = 93,72 \text{ moles}$ , que en las condiciones que se proponen ocuparán un volumen:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{93,72 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 2.098 \text{ L}.$$

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

$$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = a \cdot [\Delta H_f^\circ [\text{CO}_2] (\text{g})] + \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) - b \cdot \Delta H_f^\circ (\text{C}_{10}\text{H}_8)$$
$$\Delta H_r^\circ = 10 \cdot (-393,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 4 \cdot (-285,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 75,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -5.152,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

El signo menos que precede al valor indica que el calor es desprendido, y por ello, la reacción es exotérmica.

d) La reacción será espontánea cuando su variación de energía libre sea menor que cero, es decir, cuando  $\Delta G = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ < 0$ . Al ser la variación de entalpía negativa y la variación de entropía positiva, la variación de energía libre será negativa y la reacción espontánea a cualquier temperatura:

$$\Delta G = -5.152,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - T \cdot 0,1987 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} < 0. \text{ y espontánea a cualquier temperatura.}$$

**Resultado:** b)  $V = 2.098 \text{ L}$ ; c)  $\Delta H_r^\circ = -5.152,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; c) cualquier temperatura.