

CUESTIÓN 1.- Se toman 100 mL de una disolución de HNO₃ de pH = 0,5 y se le añade 1 g de NaOH.

a) ¿Qué pH tendrá la disolución resultante de esta mezcla?

b) ¿Qué cantidad exacta de NaOH habría que haber añadido para que el pH de la disolución fuera neutro?

DATOS: Masas atómicas: Na = 23; O = 16; H = 1. Nota: Se considera que el volumen no varía al añadir el NaOH.

Solución:

a) Si el pH de la disolución inicial es pH = 0,5, la concentración de iones oxonios en el equilibrio es: $\text{pH} = 0,5 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-0,5} = 0,32 \text{ M}$.

Los moles de los iones oxonios son: $n(\text{H}_3\text{O}^+) = M \cdot V = 0,32 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,032 \text{ moles}$.

Los moles de NaOH que se añaden son: $n' = \frac{1 \text{ g}}{40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,025 \text{ moles}$.

En la mezcla sobran $0,032 - 0,025 = 0,007$ moles de ácido, por lo que, la concentración de la disolución es: $[\text{HNO}_3] = \text{moles/Volumen} = 0,007 \text{ moles}/0,1 \text{ L} = 0,07 \text{ M}$, y el pH de la disolución es: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow -\log 0,07 = 1,15$.

b) La reacción de neutralización es: $\text{HNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, en la que su estequiometría es 1 a 1, es decir, un mol de ácido reacciona con un mol de base, por lo que, para que la reacción fuese de total neutralización, el pH de la disolución sería pH = 7, debiéndose haber añadido a la disolución del ácido, los mismos moles de base que había de ácido, es decir, 0,032 moles de NaOH, a los que corresponden la masa: $0,032 \text{ moles} \cdot 40 \text{ g/mol} = 1,28 \text{ g}$. Luego, si se añadieron sólo 1 g de base, se necesitarían añadir 0,28 g más de NaOH.

Resultado: a) pH = 1,15; b) 0,28 g NaOH.

CUESTIÓN 2.- Indica razonadamente en qué condiciones de temperatura (altas, bajas o a cualquier temperatura) serán espontáneas las siguientes reacciones, o si hay alguna que no será espontánea a ninguna temperatura:



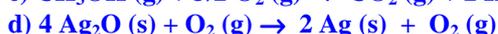
$$\Delta H = -74,8 \text{ kJ}$$



$$\Delta H = +285,5 \text{ kJ}$$



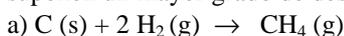
$$\Delta H = -764,4 \text{ kJ}$$



$$\Delta H = 71,2 \text{ kJ}$$

Solución:

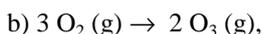
Para que una reacción sea espontánea ha de cumplirse que $\Delta G < 0$, es decir, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. La variación de entropía se realiza a través de la variación de moles gaseosos, ya que son los que suponen un mayor grado de desorden.



$$\Delta H = -74,8 \text{ kJ}$$

En esta reacción se pasa de 2 moles gaseosos en los reactivos a sólo 1 mol en el producto, por lo que disminuye el desorden y se cumple que $\Delta S < 0$. Luego, para que la variación de energía libre sea negativa, $\Delta G = (-) - T \cdot (-) < 0$, ha de cumplirse que el valor de la temperatura sea bajo, pues así, el

segundo término no supera al primero, es decir, $T < \frac{\Delta H}{\Delta S}$.



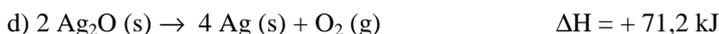
$$\Delta H = +285,5 \text{ kJ}$$

En esta reacción se pasa de 3 moles gaseosos en el reactivo a 2 moles en el producto, por lo que disminuye el desorden, es decir, $\Delta S < 0$. En este caso se cumple que $\Delta G = (+) - T \cdot (-)$ y no es posible que en ningún caso la variación de energía libre sea negativa, $\Delta G > 0$, por lo que esta reacción nunca será espontánea.



$$\Delta H = -764,4 \text{ kJ}$$

En esta reacción se pasa de 2,5 moles gaseosos en los reactivos a 3 moles en los productos, por lo que aumenta el desorden, $\Delta S > 0$. La variación de energía libre es en este caso: $\Delta G = (-) - T \cdot (+)$, y siempre será negativa, $\Delta G < 0$, por lo que esta reacción será espontánea a cualquier temperatura.



En esta reacción en los reactivos solo tenemos moles de sólido mientras que en los productos hay 1 mol de producto gaseoso, así, el desorden aumenta $\Delta S > 0$, y la variación de energía libre $\Delta G = (+) - T \cdot (+)$, en este caso, será negativa, $\Delta G < 0$ si la temperatura adquiere un valor alto, para que, el segundo término sea mayor que el primero y la diferencia sea negativa. $T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$.

CUESTIÓN 3.- El KMnO_4 reacciona con hipoclorito de potasio, KClO , en medio de ácido sulfúrico, para dar KClO_3 , MnSO_4 , K_2SO_4 y agua.

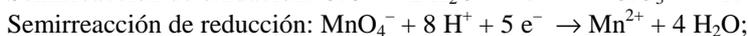
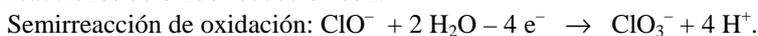
a) Ajusta la ecuación iónica por el método del ión-electrón y escribe la ecuación molecular completa. Indica el agente oxidante y el reductor.

b) ¿Qué volumen de una disolución 0,1 M de permanganato de potasio reaccionará completamente con 200 mL de otra disolución que contiene 8,5 g de hipoclorito de potasio por litro?

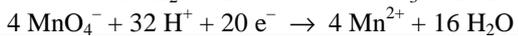
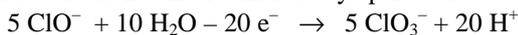
DATOS: Masas atómicas: Cl = 35,5; K = 39; O = 16.

Solución:

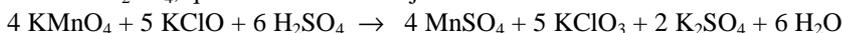
a) La ecuación molecular es: $\text{KMnO}_4 + \text{KClO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, y las semirreacciones de oxidación-reducción son:



Multiplicando por 4 la semirreacción de reducción, por 5 la de oxidación y sumándolas, se eliminan los electrones intercambiados y aparece la ecuación iónica ajustada:



$4 \text{MnO}_4^- + 5 \text{ClO}^- + 12 \text{H}^+ \rightarrow 4 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{ClO}_3^- + 6 \text{H}_2\text{O}$. Ecuación iónica ajustada, y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, completándola con el KClO_3 y sabiendo que los 12 H^+ corresponden a 6 H_2SO_4 , queda esta también ajustada.



El ClO^- pierde electrones, se oxida, por tanto, es el agente reductor.

El MnO_4^- gana electrones, se reduce, por tanto, es el agente oxidante.

$$b) \text{ Los moles por litro de KClO que se utilizan son: } n = \frac{8,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,2 \text{ L}}{90,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0188 \text{ moles.}$$

Como la estequiometría de la reacción indica que 4 moles de KMnO_4 reaccionan con 5 moles de KClO , los moles de KMnO_4 que se necesitan para la reacción son:

$$\frac{0,0188 \text{ moles} \cdot 4}{5} = 0,015 \text{ moles } \text{KMnO}_4, \text{ siendo el volumen de disolución que se necesita para}$$

que reaccione completamente con los 200 mL de disolución de KClO :

$$V = \frac{0,015 \text{ moles}}{0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,150 \text{ L} = 150 \text{ mL de disolución de } \text{KMnO}_4$$

Resultado: b) V = 150 mL.

CUESTIÓN 5.- La solubilidad del cromato de plata (Ag_2CrO_4) es de $4,35 \cdot 10^{-3}$ g por cada 100 mL.

a) Escribe el equilibrio de solubilidad del cromato de plata y calcula el valor del producto de solubilidad.

b) ¿Precipitará el cromato de plata cuando se mezclen 200 mL de una disolución 0,9 M de cromato de sodio y 300 mL de una disolución 0,4 M de nitrato de plata?

DATOS: Masas atómicas: Cr = 52; Ag = 108; O = 16.

Solución:



$$\text{Solubilidad en moles} \cdot \text{L}^{-1}: S = 4,35 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g Ag}_2\text{CrO}_4}{0,1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}_2\text{CrO}_4}{332 \text{ g Ag}_2\text{CrO}_4} = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La expresión del K_{ps} , siendo S la solubilidad de la sal, y, por tanto, la del anión CrO_4^{2-} , y $2 \cdot S$ la solubilidad del catión Ag^+ , es: $K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (2 \cdot S)^2 \cdot S = 4 \cdot S^3 = 4 \cdot (1,31 \cdot 10^{-4})^3 = 9 \cdot 10^{-12}$.

b) Los moles de cromato de sodio y de nitrato de plata en sus respectivas disoluciones son:

$$n[\text{Na}_2\text{CrO}_4] = M \cdot V = 0,9 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,2 = 0,18 \text{ moles};$$

$$n'(\text{AgNO}_3) = 0,4 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,3 \text{ L} = 0,12 \text{ moles}.$$

Como ambas sales son solubles en agua, se encuentran totalmente ionizadas, por lo que las concentraciones de los iones CrO_4^{2-} y Ag^+ son:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,18 \text{ moles}}{0,2 \text{ L}} = 0,9 \text{ M}, \text{ y } [\text{Ag}^+] = \frac{0,12 \text{ moles}}{0,3 \text{ L}} = 0,4 \text{ M}.$$

Al mezclar las disoluciones, el volumen total en el que se encuentran los iones cromato y plata es 0,5 L, siendo ahora la concentración de los correspondientes iones:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,18 \text{ moles}}{0,5 \text{ L}} = 0,36 \text{ M} \text{ y } [\text{Ag}^+] = \frac{0,12 \text{ moles}}{0,5 \text{ L}} = 0,24 \text{ M}.$$

Llevando estas concentraciones a la constante iónica y comparando su valor con el de la constante de solubilidad, se determina si hay o no precipitación.

$[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 0,24^2 \cdot 0,36 = 0,021 \gg K_{ps}$, lo que pone de manifiesto que se produce precipitación del Ag_2CrO_4 .

Resultado: a) $K_{ps} = 9 \cdot 10^{-12}$; b) Hay precipitación.

CUESTIÓN 6.- El pentacloruro de antimonio es un líquido viscoso de densidad $2,3 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, el cual al elevar la temperatura se descompone de acuerdo con el siguiente equilibrio:

$\text{SbCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SbCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. En un recipiente de 5 L se introducen 350 mL de pentacloruro de antimonio y se calienta a 200°C , observándose que, al alcanzar el equilibrio, la presión del sistema es de 25 atm. Calcula:

a) Los moles de cada especie en el equilibrio.

b) El valor de K_c .

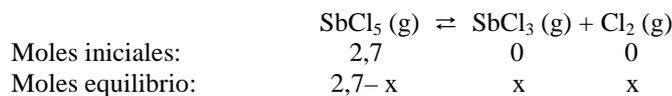
c) ¿Cómo evolucionará el equilibrio si la presión total del sistema se reduce a la mitad?

DATOS: Masas atómicas: Sb = 122; Cl = 35,5. R = $0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

$$\text{a) Moles iniciales de SbCl}_5 \text{ introducidos en el reactor: } \frac{350 \text{ mL} \cdot 2,3 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}}{299,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,7 \text{ moles}.$$

Llamando x a los moles de pentacloruro de antimonio que se descomponen, los moles iniciales y en el equilibrio de cada una de las especies es:



Si en el equilibrio la presión total es de 25 atm, despejando de la ecuación de estado de los gases ideales los moles totales, $n_t = 2,7 - x + 2x = 2,7 + x$, sustituyendo valores y operando se tiene:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \text{ de donde, } n_t = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{2,5 \text{ atm} \cdot 5 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 473 \text{ K}} = 3,22 \text{ moles} = 2,7 + x,$$

de donde $x = 3,22 - 2,7 = 0,52$ moles, siendo los moles de cada especie en el equilibrio:

$$n(\text{SbCl}_5) = 2,7 - 0,52 = 2,18 \text{ moles}; \quad n(\text{SbCl}_3) = n(\text{Cl}_2) = 0,52 \text{ moles}.$$

$$\text{b) La concentración en el equilibrio de cada especie es: } [\text{SbCl}_5] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{2,18 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,436$$

$$\text{M; } [\text{SbCl}_3] = [\text{Cl}_2] = \frac{0,52 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,104 \text{ M}.$$

Llevando estos valores de concentración a la ecuación de la constante de equilibrio K_c y operando se obtiene su valor: $K_c = \frac{[SbCl_3] \cdot [Cl_2]}{[SbCl_5]} = \frac{0,104^2}{0,436} = 0,025$.

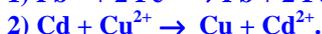
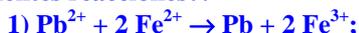
c) Principio de Le Chatelier: Cuando se disminuye la presión de un sistema en equilibrio, este reacciona para compensar el efecto, desplazándose en el sentido en el que aparece un mayor número de moles gaseosos, hacia la derecha.

Resultado: a) $n(SbCl_5) = 2,18$ moles; $n(SbCl_3) = n(Cl_2) = 0,52$ moles.; b) $K_c = 0,025$; c) derecha.

CUESTIÓN 8.- Contesta razonadamente:

a) ¿Qué ocurrirá si se añade una disolución de sulfato de cobre (II) a un recipiente de Zn? ¿Y si el recipiente es de Ag?

b) ¿En qué sentido, hacia la derecha o hacia la izquierda, se producirán espontáneamente las siguientes reacciones?:

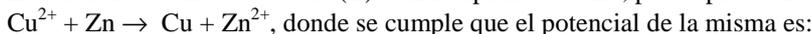


DATOS: $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = +0,34$ V; $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76$ V; $E^\circ(Ag^+/Ag) = +0,80$ V; $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0,77$ V; $E^\circ(Pb^{2+}/Pb) = -0,13$ V; $E^\circ(Cd^{2+}/Cd) = -0,40$ V.

Solución:

a) Para que haya una reacción de oxido-reducción sea espontánea ha de cumplirse que el potencial normal de la reacción sea positivo, es decir, $E^\circ_r > 0$: $E^\circ_r = E^\circ_{(reducción)} - E^\circ_{(oxidación)} > 0$.

La adición de sulfato de cobre (II) a un recipiente de cinc, puede producir la reacción:



$\Delta E^\circ = E^\circ_{reducción} - E^\circ_{oxidación} = +0,34$ V - (-0,76) V = +1,1 V, que al ser positivo indica que la reacción que se produce entre el sulfato de cobre (II) y el cinc del recipiente es espontánea.

Si el recipiente en el que se vierte la disolución de sulfato de cobre (II) es de plata, la reacción de oxido-reducción que puede producirse es:



$\Delta E^\circ_{reacción} = E^\circ_{reducción} - E^\circ_{oxidación} = +0,34$ V - (+0,80) V = -0,46 V, que al ser negativo pone de manifiesto que la reacción no es espontánea, es decir, no se produce reacción.

b) Como se ha expuesto anteriormente, la espontaneidad de una reacción redox se produce cuando se cumple que $\Delta E^\circ_r = E^\circ_{(reducción)} - E^\circ_{(oxidación)} > 0$

1) La reacción iónica $Pb^{2+} + 2 Fe^{2+} \rightarrow Pb + 2 Fe^{3+}$, presenta como potencial de reacción:

$\Delta E^\circ = E^\circ_{(reducción)} - E^\circ_{(oxidación)} = -0,13$ V - (+0,77) V = -0,90 V, que al ser menor que cero, pone de manifiesto que la reacción no es espontánea hacia la derecha, siéndolo en sentido contrario, hacia la izquierda: $Pb + 2 Fe^{3+} \rightarrow Pb^{2+} + 2 Fe^{2+}$; $\Delta E^\circ = E^\circ_{(reducción)} - E^\circ_{(oxidación)} = 0,77$ V - (-0,13) V = 0,90 V.

2) Para la reacción $Cd + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Cd^{2+}$, su potencial es:

$\Delta E^\circ = E^\circ_{(reducción)} - E^\circ_{(oxidación)} = +0,34$ - (-0,40) = +0,74 V, que al ser positivo indica que la reacción es espontánea desplazándose hacia la derecha.

Resultado: a) Hay reacción; b) 1) Izquierda; 2) Derecha.

CUESTIÓN 9.- La combustión de butano gaseoso a 25°C conduce a la obtención de dióxido de carbono (gas) y agua líquida, y la entalpía molar estándar de esta reacción es - 2875,8 kJ · mol⁻¹.

a) Escribe y ajusta la ecuación de combustión de butano.

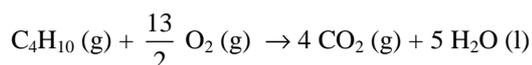
b) Con los datos proporcionados, calcula la entalpía molar de formación del butano.

c) ¿Cuánto calor se pondrá en juego si se hacen reaccionar 232 g de butano con 896 g de oxígeno?

DATOS: ΔH_f° (kJ · mol⁻¹): CO₂ (g) = - 393,5; H₂O (l) = - 285,8. Masas atómicas: C = 12; H = 1; O = 16.

Solución:

a) La reacción de combustión del butano, ajustada, es:



b) Cálculo de la entalpía de formación de butano: $\Delta H^\circ_{\text{combustión}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{f(productos)}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{f(reactivos)}}$
 $\sum \Delta H^\circ_{\text{combustión}} = 4 \cdot \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{CO}_2) + 5 \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{C}_4\text{H}_{10}) - 13/2 \cdot \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{O}_2)$;

$\Delta H^\circ_{\text{f(reactivos)}} = -2875,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 4 \cdot (-393,5) + 5 \cdot (-285,8) - \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{C}_4\text{H}_{10}) - 0$, de donde
 $\Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 4 \cdot (-393,5) + 5 \cdot (-285,8) + 2.875,8 = -127,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

c) Los moles de butano y oxígeno que se hacen reaccionar son:

$$n(\text{O}_2) = \frac{\text{gramos}}{\text{Mm}} = \frac{896 \text{ g}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 28 \text{ moles}; \quad n'(\text{C}_4\text{H}_{10}) = \frac{232 \text{ g}}{58 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4 \text{ moles}$$

La estequiometría de la reacción indica que 1 mol de butano reacciona con 6,5 moles de oxígeno, lo que pone de manifiesto que el reactivo limitante (se consume en su totalidad) es el butano, que necesita para reaccionar completamente 26 moles de oxígeno, por lo que, sobran 2 moles de este gas.

Si un mol de butano libera 2.875,8 kJ, los 4 moles que reaccionan liberarán 4 veces más, es decir, libera $4 \cdot 2.875,8 \text{ kJ} = 11.503,2 \text{ kJ}$.

Resultado: b) $\Delta H^\circ_{\text{f}} = -127,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; c) $Q = 11.503,2 \text{ kJ}$.

CUESTIÓN 10.- a) Escribe la base conjugada de los siguientes ácidos de Brönsted: NH_4^+ , H_2O , HCO_3^- , CH_3COOH . ¿Alguna de estas especies se puede comportar también como una base? Justifica las respuestas.

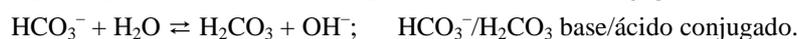
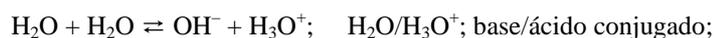
b) El HCN tiene una $K_a = 6,1 \cdot 10^{-10}$ y el ácido acético (CH_3COOH) tiene una $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$, ¿cuál de los dos ácidos es más débil? ¿Cuál de ellos tendrá una base conjugada más fuerte? Justifica las respuestas.

Solución:

a) Teniendo en cuenta los equilibrios de disociación:



El H_2O y el HCO_3^- se pueden comportar también como bases, pueden ceder o captar protones, por lo que son sustancias anfóteras.



b) Cuanto mayor sea la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en una disolución, mayor será la acidez y, por lo tanto, mayor será la fortaleza del ácido disuelto. La $[\text{H}_3\text{O}^+]$ es mayor cuanto mayor es la constante de acidez (K_a), ya que más desplazado estará el equilibrio hacia la formación de H_3O^+ . Así se concluye que el ácido más débil será aquel que tenga una K_a más baja, es decir, el ácido más débil será el HCN.

Cuanto más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada, por estar relacionados a través de un equilibrio químico. Así el ácido que tendrá la base conjugada más fuerte también será el HCN. $K_b(\text{CN}^-) \Rightarrow K_w = 10^{-14} = K_a \cdot K_b = 1,6 \cdot 10^{-5}$ y $K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 5,6 \cdot 10^{-10}$. NOTA: No es necesario el cálculo de las K_b para obtener la máxima puntuación en este apartado.