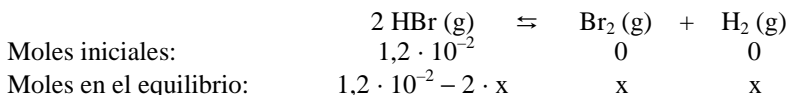


PROBLEMA 1A.- En un recipiente de 1 L se introducen $1,2 \cdot 10^{-2}$ moles de bromuro de hidrógeno gaseoso y se produce el siguiente equilibrio: $2 \text{HBr (g)} \rightleftharpoons \text{Br}_2 \text{(g)} + \text{H}_2 \text{(g)}$, que presenta un valor de $K_c = 7,7 \cdot 10^{-5}$.

- Calcula la concentración de bromuro de hidrógeno y bromo molecular en el equilibrio.
- Calcula el grado de disociación.

Solución:

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



Al ser el recipiente de 1 L de capacidad, la concentración de cada especie coincide con sus moles, por lo que sustituyendo estos valores en la constante K_c , despreciando x en el denominador por ser muy pequeño frente a 1, y resolviendo se obtiene el valor de x:

$$K_c = \frac{[\text{Br}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{HBr}]^2} \Rightarrow 7,7 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{(1,2 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot x)^2} \Rightarrow x = \sqrt{7,7 \cdot 1,2^2 \cdot 10^{-9}} = 1,053 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

$$\text{Luego, } [\text{HBr}] = 0,012 \text{ M} - 2 \cdot 0,0001053 = 0,01179 \text{ M}; \quad [\text{Br}_2] = [\text{H}_2] = 1,053 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

b) El grado de disociación, α , se obtiene a partir de la relación de la concentración del bromo o hidrógeno molecular y la concentración inicial de HBr:

$$[\text{Br}_2] = [\text{HBr}] \cdot \alpha, \text{ de donde } \alpha = \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{HBr}]} = \frac{1,05 \cdot 10^{-4}}{1,2 \cdot 10^{-2}} = 0,00875, \text{ que expresado en tanto por ciento}$$

es: $\alpha = 0,00875 \cdot 100 = 0,875 \%$.

Resultado: a) $[\text{HBr}] = 0,012 \text{ M}$; $[\text{Br}_2] = 1,053 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; b) $\alpha = 0,00875 = 0,875 \%$.

PROBLEMA 1B.- Una disolución saturada de difluoruro de bario (fluoruro de bario) contiene a 25 °C, una concentración de iones Ba^{2+} de $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Calcula la concentración molar de F^- de esta disolución.
- Calcula la constante del producto de solubilidad a dicha temperatura.
- Razona el aumento o la disminución de la solubilidad del difluoruro de bario con la adición de una sal muy soluble como fluoruro de sodio.

Solución:

a) El equilibrio de ionización del bromuro de bario es: $\text{BaF}_2 \rightleftharpoons 2 \text{F}^- + \text{Ba}^{2+}$.

De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la sal en disolución acuosa es la de los iones bario, $[\text{Ba}^{2+}]$ moles $\cdot \text{L}^{-1}$, la solubilidad de los iones $[\text{F}^-]$ es el doble, es decir, $[\text{F}^-] = 2 \cdot [\text{Ba}^{2+}] = 2 \cdot 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

b) El producto de solubilidad de la sal poco soluble es:

$$K_{ps} = [\text{F}^-]^2 \cdot [\text{Ba}^{2+}] = (2 \cdot S)^2 \cdot S = 4 \cdot S^3 = 4 \cdot (7,5 \cdot 10^{-3})^3 = 1,69 \cdot 10^{-6} \text{ M (moles} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}.$$

c) La sal soluble en agua NaF se encuentra totalmente disociada, lo que incrementa la concentración de iones F^- en la disolución, provocando que el equilibrio, para mantener constante el producto de solubilidad, haga disminuir la concentración de los iones fluoruros. Para ello, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, haciendo que disminuya la solubilidad del compuesto, BaF_2 . (Efecto del ión común).

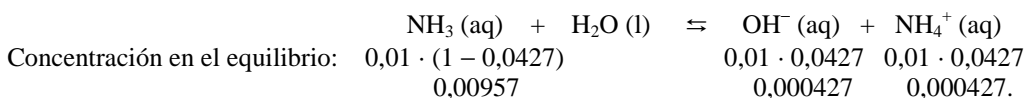
Resultado: $[\text{F}^-] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; b) $K_{ps} = 1,69 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; c) Disminuye la solubilidad del compuesto.

PROBLEMA 2A.- Una disolución acuosa de amoníaco 0,01 M se encuentra disociada en un 4,27 %.

- Calcula el pH de la disolución.
- Calcula el valor de su constante de basicidad K_b .

Solución:

a) Las concentraciones en el equilibrio de las especies que lo forman son:



Luego, si $[\text{OH}^-] = 4,27 \cdot 10^{-4}$, el pOH de la disolución es $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 4,27 \cdot 10^{-4} = 4 - 0,63 = 3,37$, y como $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, se tiene que $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,37 = 10,63$.

b) Sustituyendo las concentraciones en el equilibrio, de todas las especies, en la constante de basicidad, K_b , de la base y operando sale para K_b el valor:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{0,000427 \cdot 0,000427}{0,00957} = 1,9 \cdot 10^{-5}$$

Resultado: a) PH = 10,63; b) $K_b = 1,9 \cdot 10^{-5}$.

PROBLEMA 2B.- Se disuelven 6,0 g de ácido acético (ácido etanoico) en agua hasta un volumen de 500 mL. Calcula:

a) El grado de disociación.

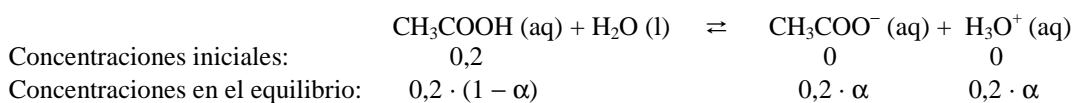
b) El pH de la disolución resultante.

DATOS: $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $K_a \text{ ácido} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Solución:

a) La concentración de la disolución es: $M = \frac{\text{moles}}{\text{litros}} = \frac{\text{masa}}{\text{masa molar}} = \frac{6 \text{ g}}{60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,2 \text{ M}$.

La concentración de cada una de las especies en el equilibrio, teniendo presente el grado de ionización α del ácido, es:



Sustituyendo estas concentraciones en la constante de acidez del ácido:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,2^2 \cdot \alpha^2}{0,2 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow 0,2 \alpha^2 + 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \alpha - 1,8 \cdot 10^{-5} = 0, \text{ que}$$

resuelta da para α el valor: $\alpha = 0,0095 = 0,95 \%$.

b) El pH de la disolución se halla calculando el menos logaritmo de la concentración de H_3O^+ :
 $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,2 \cdot 0,0095 = -\log 1,9 \cdot 10^{-3} = 3 - 0,28 = 2,72$.

Resultado: a) $\alpha = 0,0095 = 0,95 \%$; b) $\text{pH} = 2,72$.

CUESTIÓN 3A.- Para la siguiente reacción de oxido-reducción:



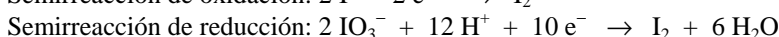
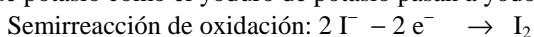
a) ¿Qué especie es la oxidante y cuál la reductora? ¿Qué especie se oxida y cuál se reduce?

b) Ajusta la reacción iónica por el método del ión-electrón

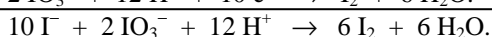
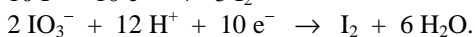
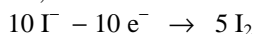
c) Ajusta la reacción global.

Solución:

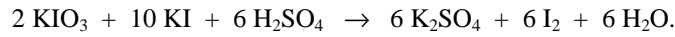
a) Las semirreacciones de oxido-reducción, que se producen, teniendo presente que tanto el yodato de potasio como el yoduro de potasio pasan a yodo molecular, son:



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 5 para igualar los electrones intercambiados y sumándolas, se eliminan los electrones intercambiados y se obtiene la reacción iónica ajustada:



Llevando los coeficientes de la reacción iónica a la reacción molecular, teniendo presente que los 12 protones corresponden a 6 moléculas de ácido sulfúrico, se tiene la reacción molecular ajustada:



CUESTIÓN 3B.- Una pila voltaica está constituida por un electrodo de Ni sumergido en una disolución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y un electrodo de plata sumergido en una disolución de AgNO_3 .

a) Indica, justificando la respuesta, las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo.

b) Escribe la reacción global.

c) Escribe la notación de la pila.

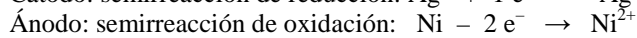
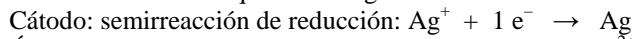
d) Calcula el potencial o fuerza electromotriz (E°) de la misma.

DATOS: $E^\circ (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$.

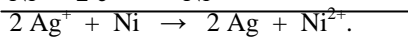
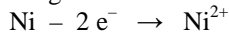
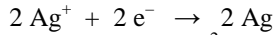
Solución:

a) El cátodo de una pila es el formado por la barra metálica que posea un mayor potencial estándar de reducción, la más fácil de reducirse, la de plata; mientras que de ánodo se escoge la barra con menor potencial estándar de reducción, la de mayor tendencia a oxidarse, la de níquel.

Las semirreacciones que tienen lugar son:



b) Multiplicando la semirreacción de reducción por 2, para igualar los electrones intercambiados y sumándolas, se tiene la ecuación iónica global de la pila:



c) La notación de la pila es: (ánodo) $\text{Ni} | \text{Ni}^{2+} (\text{ac}) 1 \text{M} || \text{Ag}^+ (\text{ac}) 1 \text{M} | \text{Ag}$ (cátodo).

d) El potencial o fuerza electromotriz de la pila se obtiene restando al potencial estándar de reducción del cátodo el del ánodo, es decir:

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,80 \text{ V} - (-0,25) \text{ V} = 1,05 \text{ V}.$$