

PROBLEMA 1.- En un recipiente de 2 L se introducen 0,40 moles de COCl_2 y se calienta a 900 K, con lo que se establece el equilibrio: $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

Sabiendo que en ese momento la concentración de Cl_2 es $0,094 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$:

a) Calcula el valor del grado de disociación del COCl_2 .

b) Calcula el valor de K_c y K_p .

c) Explica cómo afectaría a la concentración de COCl_2 en la mezcla gaseosa en equilibrio la adición de 0,2 moles de Cl_2 manteniendo constante la temperatura.

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

Solución:

a) La concentración de COCl_2 que se introduce en el reactor es:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,4 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Si en el equilibrio la concentración de $[\text{Cl}_2] = [\text{CO}] = 0,094 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$, la concentración de COCl_2 en este momento es $[\text{COCl}_2] = 0,2 - 0,094 = 0,106 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$\text{Como en el equilibrio } [\text{Cl}_2] = [\text{CO}] = 0,2 \cdot \alpha \rightarrow \alpha = \frac{[\text{CO}]}{0,2} = \frac{0,094 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}}{0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,47 = 47 \%$$

b) Llevando las concentraciones de cada especie en el equilibrio a la constante K_c y operando, se tiene: $K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{0,094 \cdot 0,094}{0,106} = 0,083$.

De la relación entre las constantes de equilibrio se obtiene el valor de K_p .

$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, siendo $\Delta n = \text{moles de productos} - \text{moles de reactivos} = 2 - 1 = 1$, de donde $K_p = 0,083 \cdot (0,082 \cdot 900)^1 = 6,1$.

c) La adición de Cl_2 incrementa su concentración, respondiendo el sistema para recuperar el equilibrio perdido, haciendo reaccionar el Cl_2 y el CO para formar más COCl_2 , es decir, desplazando el equilibrio hacia la izquierda.

Resultado: a) $\alpha = 0,47 = 47 \%$; b) $K_c = 0,083$; $K_p = 6,1$; c) **Desplaza el equilibrio a la izquierda.**

PROBLEMA 2.- Se dispone de dos disoluciones, una de HNO_3 0,5 M y otra de NaOH 0,4M.

a) Calcula el pH de cada una de ellas

b) ¿Qué pH tendrá la mezcla de 100 mL de cada una de las disoluciones?

c) Calcula el volumen de la disolución de NaOH 0,4 M que hay que añadir a 100 mL de HNO_3 0,5 M para neutralizarla.

En todos los casos suponer volúmenes aditivos.

Solución:

a) Tanto el ácido como la base, son muy fuertes y se encuentran totalmente ionizados en disolución acuosa, por lo que, el pH del ácido es el menos logaritmo de su concentración, y el de la base la diferencia entre 14 y el pOH ($-\log [\text{OH}^-]$), es decir:

$$\text{pH}(\text{HNO}_3) = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,5 = 0,3;$$

$$\text{pH}(\text{NaOH}) = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\log [\text{OH}^-]) = 14 - (-\log 0,4) = 14 - 0,4 = 13,6.$$

b) La reacción de neutralización es: $\text{HNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, en la que se observa que 1 mol de ácido reacciona con 1 mol de base, es decir, la estequiometría de la reacción es 1 a 1. Luego, determinando los moles de ácido y base que reaccionan, se conoce el que se encuentra en exceso y de ahí el pH de la disolución resultante.

$$\text{Moles de ácido: } n = M \cdot V = 0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,05 \text{ moles};$$

$$\text{Moles de base: } n' = M' \cdot V' = 0,4 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,04 \text{ moles}.$$

La disolución está formada por 0,01 moles de ácido disuelto en 200 mL de disolución, siendo su concentración: $M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,01 \text{ moles } \text{HNO}_3}{0,2 \text{ L}} = 0,05 \text{ M}$, que es la concentración de iones oxonios en

la disolución, siendo el pH de la misma: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,05 = 1,3$.

c) Para que haya neutralización ha de haber el mismo número de moles en ambas disoluciones, es decir, el número de moles de ácido ha de ser igual al número de moles de base.

Moles de ácido: $n = M \cdot V = 0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,05 \text{ moles}$, que son los moles de base que han de encontrarse disueltos en la disolución 0,4 M de NaOH, por lo que el volumen de disolución que ha

de tomarse es: $V = \frac{\text{moles}}{\text{molaridad}} = \frac{0,05 \text{ moles NaOH}}{0,4 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,125 \text{ L} = 125 \text{ mL}$.

Resultado: a) pH (HNO₃) = 0,3; pH (NaOH) = 13,6; b) pH mezcla = 1,3; c) V = 125 mL.

PROBLEMA 3.- Para el siguiente proceso redox:



a) Escribe las semirreacciones de oxidación y reducción y señala claramente cuál es el oxidante y el reductor.

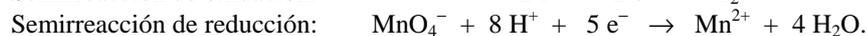
b) Ajusta las ecuaciones iónica y molecular.

c) Calcula los gramos de KMnO₄ necesarios para obtener 30 g de I₂ si el rendimiento de la reacción es del 60%.

DATOS: A_r(K) = 39,1 u; A_r(Mn) = 54,9 u; A_r(O) = 16 u; A_r(I) = 126,9 u.

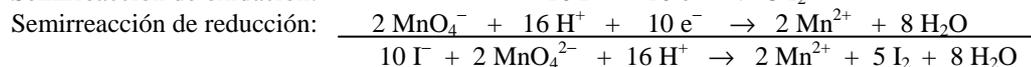
Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción completa y ajustada atómica y eléctricamente son:



El oxidante es el producto que produce la oxidación del otro, en este caso el KMnO₄, mientras que el reductor es el que provoca la reducción de otro, aquí es el KI.

b) Multiplicando por 5 y por 2 las semirreacciones de oxidación y reducción, respectivamente, para igualar los electrones cedidos y ganados, y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la reacción iónica global ajustada.



Los 16 protones indican que hay 8 moléculas de H₂SO₄, quedando la reacción molecular ajustada al llevar a ella estos coeficientes:



c) Los moles de I₂ a obtener son: $n = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{30 \text{ g}}{254 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,12 \text{ moles}$, siendo estos el

60 % del rendimiento de la reacción, por lo que el 100 % del rendimiento de la reacción serán:

$0,12 \text{ moles} \cdot \frac{100}{60} = 0,2 \text{ moles}$, para lo que se necesitan los siguientes gramos de KMnO₄:

$2 \text{ moles I}_2 \cdot \frac{2 \text{ moles KMnO}_4}{5 \text{ moles I}_2} = 0,8 \text{ moles de KMnO}_4$, a los que corresponden la masa:

$0,8 \text{ moles KMnO}_4 \cdot \frac{159 \text{ g KMnO}_4}{1 \text{ mol KMnO}_4} = 12,72 \text{ g KMnO}_4$

Resultado: c) masa KMnO₄ = 12,72 g.

PREGUNTA 1.- Sabiendo que los potenciales de reducción del cobre y de la plata en condiciones estándar son E° (Cu⁺/Cu) = 0,52 V y E° (Ag⁺/Ag) = 0,8 V:

a) Indica razonadamente cuál sería el ánodo y cuál el cátodo. Calcula el potencial estándar de la pila que podría formarse con ellos.

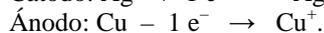
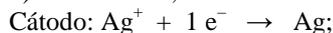
b) Escribe las reacciones que tendrían lugar en el ánodo y en el cátodo, así como la reacción global de la pila.

c) Escribe la notación de la pila.

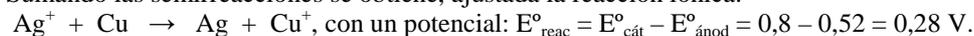
Solución:

a) Como ánodo actúa el par cuyo potencial estándar de reducción es el más negativo o menos positivo, el par más reductor, mientras que como cátodo actúa el par con potencial estándar de reducción menos negativo o más positivo, el par más oxidante.

b) En este caso, el cátodo lo constituye el cobre y el ánodo la plata.



Sumando las semirreacciones se obtiene, ajustada la reacción iónica:



c) La notación de la pila es: $-\text{Cu}(\text{s}) \mid \text{Cu}^+ 1 \text{ M} \parallel \text{Ag}^+ 1 \text{ M} \mid \text{Ag}(\text{s}) +$.

PROBLEMA 4.- Se preparó una disolución que contenía 2,48 g de amoníaco (NH_3) en un volumen de 1 L de agua.

a) Escribe la ecuación de hidrólisis del amoníaco.

b) Calcula el grado de disociación del amoníaco.

c) Calcula el pH de la disolución resultante.

DATOS: $K_b = 1,81 \cdot 10^{-5}$; $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$.

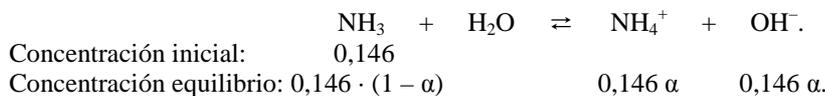
Solución:

a) La ecuación de hidrólisis es: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$.

b) La concentración inicial de la disolución es:

$$M = \frac{\frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}}}{\text{volumen}} = \frac{\frac{2,48 \text{ g}}{17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{1 \text{ L}} = 0,146 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Si α es el grado de disociación, la concentración en el equilibrio de las especies que lo componen son:



Llevando estos valores a la constante básica del amoníaco, despreciando α en el denominador por ser más pequeño que 0,146 y operando se tiene el valor de α :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,146^2 \cdot \alpha^2}{0,146 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{1,85 \cdot 10^{-5}}{0,146}} = 0,011 = 1,1 \text{ \%}.$$

c) Primero se determina el pOH de la disolución y al restárselo a 14, se obtiene el pH.

$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,146 \cdot 0,011 = -\log 0,00161 = 2,8$ siendo el pH de la disolución:

$\text{pH} = 14 - 2,8 = 11,2$.

Resultado: b) $\alpha = 0,011 = 1,1 \text{ \%}$; c) $\text{pH} = 11,2$.

PROBLEMA 5.- La solubilidad del Ag_2CrO_4 en agua a 25°C es $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, calcula el producto de solubilidad de esta sal.

Solución:

El equilibrio de disolución es: $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{ac})$.

La solubilidad del ión permanganato en la disolución es $S = 10^{-4} \text{ M}$, y la de los dos iones plata es $2 \cdot S = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Sustituyendo valores de solubilidad en la constante del producto de solubilidad de la sal se tiene: $K_{\text{ps}} = [\text{CrO}_4^{2-}] \cdot [\text{Ag}^+]^2 = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3 = 4 \cdot (10^{-4})^3 = 4 \cdot 10^{-12}$.

Resultado: $K_{\text{ps}} = 4 \cdot 10^{-12}$.

PREGUNTA 4.- La ecuación de velocidad de la reacción entre el monóxido de nitrógeno y el dihidrógeno es $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$. Indica cómo variará la velocidad de la reacción si se duplica la concentración de monóxido de nitrógeno.

Solución:

Si la ecuación de la velocidad de la reacción es $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$, al duplicar la concentración del NO, la velocidad de reacción se multiplica por 4.

$$4 \cdot V = [2 \cdot \text{NO}]^2 \text{ o lo que es lo mismo, } 4 \cdot V = 2^2 \cdot [\text{NO}]^2 = 4 \cdot [\text{NO}]^2$$

La velocidad se cuadruplica al ser el orden parcial para este reactivo igual a 2.