

PROBLEMA 1.- En un recipiente de 2 litros se introduce inicialmente una mezcla de 1,5 moles del compuesto gaseoso A y 2,5 moles del compuesto gaseoso B y se calienta a 500 K, estableciéndose el equilibrio indicado por la reacción: $A(g) + 2 B(g) \rightleftharpoons 2 C(g)$.

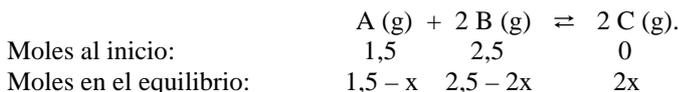
Sabiendo que la fracción molar del compuesto C en la mezcla en equilibrio es 0,35 calcula:

- Las concentraciones molares de todos los compuestos en el equilibrio.
- El valor de las constantes de equilibrio K_c y K_p .
- La presión total en el recipiente cuando se alcanza el equilibrio a 500 K.

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

Solución:

a) Suponiendo que reaccionan x moles de A, reaccionarán 2x moles de B para formar 2x moles de C. Los moles de cada sustancia al inicio y en el equilibrio son:



Los moles totales en el equilibrio son: $n_t = 1,5 - x + 2,5 - 2x + 2x = 4 - x$ moles, y sabiendo que

la fracción molar de C es 0,35, se tiene: $\chi(C) = \frac{2x}{4 - 2x} = 0,35 \Rightarrow 2x = 1,4 - 0,7x \Rightarrow x = \frac{1,4}{2,7} = 0,52$ moles.

La concentración de los reactivos y producto en el equilibrio es:

$$[A] = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{(1,5 - 0,52) \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,49 \text{ M}; \quad [B] = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{(2,5 - 1,04) \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,73 \text{ M};$$

$$[C] = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{2 \cdot 0,52 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,52 \text{ M}.$$

b) Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio K_c y operando sale:

$$K_c = \frac{[C]^2}{[A] \cdot [B]^2} = \frac{0,52^2}{0,49 \cdot 0,73^2} = 1,036.$$

De la relación entre las constantes de equilibrio K_c y K_p : $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, en donde Δn es la diferencia entre los moles de productos y reactivos de la reacción, que en este caso vale: $\Delta n = 2 - 3 = -1$,

se tiene para K_p el valor: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{-1} \Rightarrow K_p = \frac{1}{R \cdot T} = \frac{1}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}} = 0,024$.

c) Despejando la presión de la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo valores y operando se tiene el valor de total, P_t , en el equilibrio:

$$P_t \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_t = \frac{n_t \cdot R \cdot T}{V} = \frac{3,48 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 71,34 \text{ atm}.$$

Resultado: a) $[A] = 0,49 \text{ M}$; $[B] = 0,73 \text{ M}$; $[C] = 0,52 \text{ M}$; b) $K_c = 1,036$; $K_p = 0,024$; c) $P_t = 71,34 \text{ atm}$.

PROBLEMA 2.- Se dispone en el laboratorio de una disolución de ácido benzoico, C_6H_5COOH (disolución A), de concentración desconocida. 100 mL de esta disolución se diluyen con agua hasta un volumen total de 500 mL para obtener otra disolución (disolución B) cuyo pH resulta ser 2,90. Calcula:

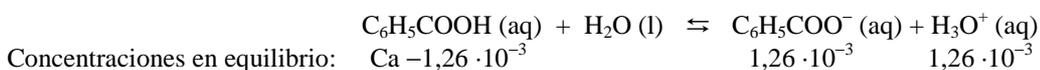
- Las concentraciones molares de todas las especies presentes en la disolución B.
- El grado de disociación del ácido benzoico en la disolución B.
- La concentración inicial de ácido benzoico en la disolución A.

DATO: $K_a(C_6H_5COOH) = 6,3 \cdot 10^{-5}$.

Solución:

a) La concentración de iones H_3O^+ y $C_6H_5COO^-$ en el equilibrio de disociación son iguales y de valor: $[C_6H_5COO^-] = [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,90} = 10^{0,10} \cdot 10^{-3} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Llamando C_a a la concentración inicial del ácido, la concentración de las distintas especies en el equilibrio es:



que llevadas a la constante ácida, K_a , del ácido benzoico y operando, sale para C_a :

$$K_a = \frac{[C_6H_5COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]} \Rightarrow 6,3 \cdot 10^{-5} = \frac{(1,26 \cdot 10^{-3})^2}{Ca - 1,26 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow Ca = \frac{1,26^2 \cdot 10^{-6} + 6,3 \cdot 1,26 \cdot 10^{-8}}{6,3 \cdot 10^{-5}} = 0,021 M.$$

La concentración de cada especie de la disolución B en el equilibrio es:

$$[C_6H_5COOH] = 0,021 - 0,00126 = 0,0197 M; \quad [C_6H_5COO^-] = [H_3O^+] = 0,00126 M.$$

b) El grado de disociación es el cociente entre la concentración del ácido disociado y la inicial. Si este cociente se multiplica por 100 se obtiene expresado en tanto por ciento.

$$\alpha = \frac{0,00126}{0,021} \cdot 100 = 6 \%$$

c) Los moles disueltos en la disolución B son los que proceden de los 100 mL de la disolución A.

Estos moles son: $n[(C_6H_5COOH)(B)] = M \cdot V = 0,021 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,5 L = 0,0105 \text{ moles}$, que al encontrarse disueltos en la disolución A en 100 mL, proporciona una concentración:

$$(A)[C_6H_5COOH] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,0105 \text{ moles}}{0,1 L} = 0,105 M.$$

Resultado: a) $[C_6H_5COOH] = 0,0197 M$; $[C_6H_5COO^-] = [H_3O^+] = 0,00126 M$; b) $\alpha = 6 \%$; c) **0,105 M.**

PROBLEMA 3.- El $K_2Cr_2O_7$ reacciona con el KBr en medio H_2SO_4 , obteniéndose Br_2 y $Cr_2(SO_4)_3$, K_2SO_4 y agua.

a) **Nombra e indica razonadamente quién actúa como oxidante y quién como reductor,**

b) **Utilizando el método del ion electrón, escribe y ajusta las semirreacciones de oxidación y reducción.**

c) **Escribe las ecuaciones iónica y molecular ajustadas.**

d) **¿Cuántos gramos de Br_2 podrán obtenerse a partir de 25,0 g de KBr, admitiendo un rendimiento de la reacción del 90%?**

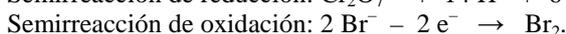
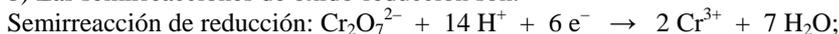
DATOS: $A_r(K) = 39,1 \text{ u}$; $A_r(Br) = 79,9 \text{ u}$.

Solución:

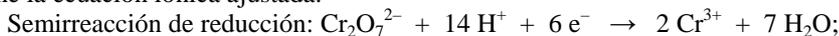
a) Como oxidante actúa la especie que produce la oxidación de otra reduciéndose, mientras que reductor es la especie que reduce a otra oxidándose.

En la reacción propuesta la sustancia que se reduce y, por ello es la oxidante, es el dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$, mientras que la que se oxida y, por ello es la reductora, es el bromuro potásico, KBr. En la primera el cromo pasa de número de oxidación + 6 a +2 (Cr^{6+} a Cr^{2+} , se reduce y es el oxidante); en la segunda el bromuro, Br^- , con número de oxidación - 1, pasa a Br_2 , con número de oxidación 0.

b) Las semirreacciones de oxido-reducción son:



c) Multiplicando por 3 la semirreacción de oxidación y sumándolas para eliminar los electrones, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



$Cr_2O_7^{2-} + 6 Br^- + 14 H^+ \rightarrow 2 Cr^{3+} + 3 Br_2 + 7 H_2O$; y llevando estos coeficientes, teniendo presente que los 14 H^+ corresponden al ácido sulfúrico, queda la ecuación molecular ajustada: $K_2Cr_2O_7 + 6 KBr + 7 H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3 Br_2 + 4 K_2SO_4 + 7 H_2O$.

d) La estequiometría de la ecuación es 6 a 3 (2 a 1), por lo que conociendo los moles de KBr que se consumen, se determinan los que se producen de bromo molecular.

$$\text{Moles de KBr que se gastan: } n(KBr) = 25 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{119 \text{ moles}} = 0,21 \text{ moles, por lo que se obtienen de}$$

Br_2 la mitad, 10,5 moles, cuya masa: $10,5 \text{ moles} \cdot 160 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,9 = 1.512 \text{ g de } Br_2$.

Resultado: d) 1.512 g.

PROBLEMA 4.- Se preparan 100 mL de disolución 0,15 M de HCl.

a) **¿Cuánto vale el pH de la disolución?**

b) **¿Qué volumen de una disolución 0,25 M de NaOH será necesario para neutralizar los 100 mL del ácido? Escribe la reacción que tiene lugar.**

c) **¿Qué volumen de HCl comercial del 35 % en masa y densidad $1,18 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ha sido necesario para preparar por dilución los 100 mL de la disolución 0,15 M de partida?**

DATOS: $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1,0 \text{ u}$.

Solución:

a) Al ser el HCl un ácido muy fuerte se encuentra totalmente disociado, siendo la concentración de los iones $\text{H}_3\text{O}^+ = 0,15 \text{ M}$, por lo que el pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,15 = 0,82.$$

b) La adición de una base fuerte a un ácido fuerte produce una reacción de neutralización, y para conocer el volumen de base a utilizar, se determina el número de moles de ácido disponibles, y de la estequiometría de la reacción se deducen los moles de base y, de ellos, el volumen de disolución que se necesita para la neutralización.

La reacción de neutralización es: $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, en la que se aprecia que su estequiometría es 1 a 1, es decir, 1 mol de base reacciona con 1 mol de ácido.

Los moles de ácido empleados son: $n(\text{HCl}) = M \cdot V = 0,15 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,015 \text{ moles}$, que son los que han de estar contenidos en el volumen de base que se tome:

$$V = \frac{\text{moles}}{\text{molaridad}} = \frac{0,015 \text{ moles}}{0,25 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,06 \text{ L} = 60 \text{ mL}.$$

c) La concentración molar de un litro de disolución comercial es:

$$1,18 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{35 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 11,32 \text{ M}.$$

Los moles necesarios para formar la disolución inicial, 100 mL 0,15 M, son los que contiene esta disolución, 0,015 moles, que han de estar contenidos en el volumen de disolución comercial de HCl que se tome, que al diluirlos hasta los 100 mL produce la disolución de partida.

$$V = \frac{\text{moles}}{\text{molaridad}} = \frac{0,015 \text{ moles}}{11,32 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,0013 \text{ L} = 1,3 \text{ mL}.$$

Resultado: a) $\text{pH} = 0,82$; b) $V = 60 \text{ mL}$. c) $1,3 \text{ mL}$.

CUESTIÓN 3.- El diioduro de plomo es un compuesto muy poco soluble en agua.

a) **Escribe el equilibrio de solubilidad del diioduro de plomo.**

b) **¿Dónde será más soluble el diioduro de plomo: en agua pura o en una disolución 0,1 M de yoduro de potasio? Justifica la respuesta en términos del principio de Le Chatelier.**

Solución:

a) El equilibrio de ionización de la sal es: $\text{PbI}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{I}^-$.

b) El diioduro de plomo es más soluble en agua pura que en una disolución 0,1 M de yoduro de potasio. La razón se encuentra en que en la disolución del KI, sal totalmente ionizada en disolución acuosa, y la concentración de los iones I^- en la nueva disolución que se forma, es la suma de la procedente de la solubilidad del PbI_2 más la añadida, y como la concentración del ión yoduro procedente de la solubilidad del compuesto poco soluble es muchísimo inferior a la que se ha añadido de disolución de KI, el equilibrio de ionización se desplazará hacia la izquierda, es decir, hacia la formación de producto poco soluble, es decir, el PbI_2 es más soluble en agua pura.

CUESTIÓN 4.- Se dispone en el laboratorio de dos barras metálicas, una de Cd y otra de Al, y de una disolución de Zn^{2+} de concentración 1 M.

a) **Justifica cuál de las dos barras deberá introducirse en la disolución para obtener Zn metálico.**

b) **Escribe las semirreacciones de oxidación y reducción y la reacción global que tendrá lugar.**

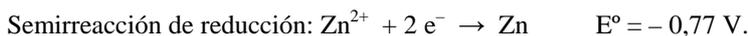
DATOS: $E^\circ(\text{V}): \text{Cd}^{2+}/\text{Cd} = -0,40$; $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,77$; $\text{Al}^{3+}/\text{Al} = -1,68$.

Solución:

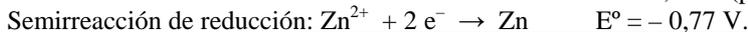
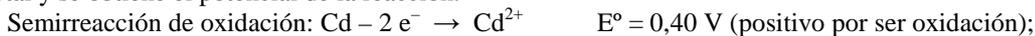
a) y b) Para conocer la barra metálica capaz de obtener cinc metálico de su disolución, hay que hallar el potencial de la ecuación iónica entre las barras y el catión cinc de la disolución.

Las semirreacciones de oxido-reducción entre la barra de cadmio y la disolución de cinc son:

Semirreacción de oxidación: $\text{Cd} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cd}^{2+}$ $E^\circ = 0,40 \text{ V}$ (positivo por ser oxidación);

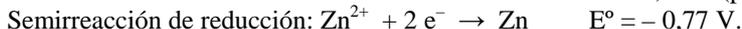
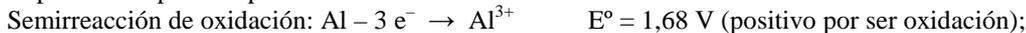


Sumando las semirreacciones y sus potenciales, se eliminan los electrones, se obtiene la ecuación iónica total y se obtiene el potencial de la reacción.

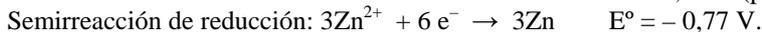
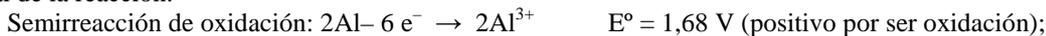


$\text{Cd} + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{Zn}$ $E^{\circ}_r = -0,37 \text{ V}$, que por ser negativo pone de manifiesto que la barra de Cd no debe introducirse en su disolución para obtener Zn metálico, pues el equilibrio de la reacción se encuentra muy desplazado hacia la izquierda.

Repitiendo el proceso para la barra de aluminio se tiene:



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 2 y la de reducción por 3 y sumándolas, junto a sus potenciales, se eliminan los electrones, se obtiene la ecuación iónica global ajustada y aparece el potencial de la reacción:



$2\text{Al} + 3\text{Zn}^{2+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{Zn}$ $E^{\circ}_r = 0,91 \text{ V}$, que al ser positivo indica que la reacción es espontánea, por lo que es la barra de aluminio la que puede sumergirse en la disolución de Zn^{2+} para obtener cinc metálico.

CUESTIÓN 5.- Se encuentra experimentalmente que la ecuación de velocidad para la reacción gaseosa $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{productos}$, tiene la forma $v = k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]$

a) Indica el orden de reacción respecto a cada reactivo y el orden total de reacción.

b) ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad?

c) ¿Cómo afecta a la velocidad de la reacción duplicar la concentración de A al tiempo que se reduce a la mitad la de B?

Solución:

a) El orden de reacción respecto a un reactivo es el exponente con el que aparece en la ecuación de velocidad. En el caso propuesto el orden del reactivo A es 2, y el de B es 1.

El orden total de la reacción es la suma de los exponentes de los reactivos que aparecen en la ecuación de velocidad. En este caso el orden total es 3.

b) Las unidades de la constante de velocidad son las que se obtienen al despejarla de la ecuación, sustituir las unidades de las variables y operar: $k = \frac{v}{[\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

c) La ecuación de velocidad, con los nuevos datos que se proporciona, quedaría:

$$v = k \cdot [2 \cdot \text{A}]^2 \cdot \left[\frac{\text{B}}{2}\right] = k \cdot [4 \cdot \text{A}] \cdot \left[\frac{\text{B}}{2}\right] = k \cdot [2 \cdot \text{A}] \cdot [\text{B}]; \text{ se duplicaría la velocidad.}$$