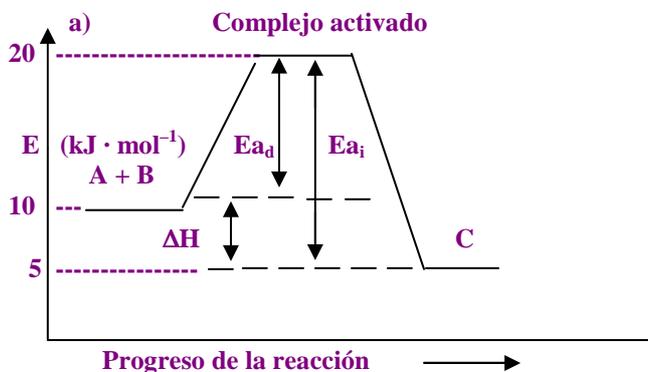


**CUESTIÓN 3.** El siguiente diagrama entálpico corresponde a la reacción  $2A \rightleftharpoons B + C$ :

a) Copia el diagrama en la hoja de respuestas e indica si las flechas corresponden a  $E_{ad}$  ( $E_a$  de la reacción directa),  $E_{ai}$  (reacción inversa) o  $\Delta H$ .

**Solución:**



b) Fijándote en los valores de E, calcula (con su signo correspondiente)  $E_{ad}$ ,  $E_{ai}$  y  $\Delta H$  (reacción directa).

c) ¿Cuál será la energía del estado de transición (complejo activado)?

d) Escribe la expresión general de  $\Delta H$  (reacción directa) en función de  $E_{ad}$  y  $E_{ai}$ , y comprueba que se cumple.

e) Explica si la reacción directa es endotérmica o exotérmica.

f) Explica si la adición de un catalizador afectará a la velocidad de la reacción y a  $\Delta H$ .

**Solución:**

b)  $E_{ad} = 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $E_{ai} = 15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_{(\text{reacción directa})} = -5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

c)  $E$  (estado de transición) =  $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

d)  $\Delta H = E_{ad} - E_{ai} = 10 - 15 = -5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

e) La reacción directa es exotérmica, porque la energía de los productos es menor que la de los reactivos ( $\Delta H$  es negativo).

f) La adición de un catalizador afectará a la velocidad de reacción (aumentándola), pero no a  $\Delta H$ , porque el catalizador no afecta a los parámetros termodinámicos (ya que no modifica el estado inicial o final de la reacción), sino sólo a los parámetros cinéticos (modifica el mecanismo de la reacción)

**PROBLEMA 1.** Se introduce 1 mol de  $\text{NH}_4\text{HS}$  (s) en un matraz de 1 L que contiene únicamente  $\text{NH}_3$  (g) con una presión de 0,95 atm, estableciéndose el equilibrio:

$\text{NH}_4\text{HS}$  (s)  $\rightleftharpoons$   $\text{NH}_3$  (g) +  $\text{H}_2\text{S}$  (g), siendo  $K_p = 0,108$  a  $25^\circ\text{C}$ .

a) ¿Cuál será la presión total ( $P_t$ ) en el matraz cuando se alcance el equilibrio, a  $25^\circ\text{C}$ ?

b) ¿Cuál será dicha  $P_t$ , si inicialmente se introducen 2 moles de  $\text{NH}_4\text{HS}$  (s), en vez de 1 mol?

c) ¿Cuál es el valor de  $K_c$  para el equilibrio anterior, a  $25^\circ\text{C}$ ?

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

**Solución**

a) Al ser el compuesto  $\text{NH}_4\text{HS}$  un sólido, no interviene en la expresión de la constante de equilibrio:  $K_p = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{SH}_2}$ .

Su adición al matraz que contiene  $\text{NH}_3$  (g), hace que el compuesto sólido se descomponga en sus componentes, estableciéndose el equilibrio anterior, es decir, se va produciendo la descomposición del sólido hasta alcanzarse el equilibrio antes expuesto. La presión inicial y en el equilibrio de cada especie es:

	$\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{SH}_2(\text{g})$
Presión inicial:	0,95      0
Presión en el equilibrio	0,95 + x      x

Sustituyendo valores en la expresión de la constante de equilibrio,  $K_p = P_{NH_3} \cdot P_{SH_2}$ , se tiene:  
 $0,108 = (0,95 + x) \cdot x$ ;  $0,108 = 0,95x + x^2$ , que resuelta proporciona dos soluciones,  $x_1 = -1,05$ , falsa por ser negativa, y  $x_2 = 0,103$  que es la correcta. Luego, la presión de cada especie gaseosa en el equilibrio es:  
 $P(NH_3) = 0,95 + 0,103 = 1,053$  atm y  $P(SH_2) = 0,105$  atm, siendo la  $P_t$  la suma de las dos, es decir, 1,158 atm.

b) La  $P_t$  será la misma, pues la cantidad de sólido  $NH_4HS$  (s) no afecta al equilibrio.

c) De la relación entre las constantes de equilibrio  $K_p$  y  $K_c$ , se determina el valor de esta:

$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$ , siendo  $\Delta n$  la diferencia entre la suma de moles gaseosos de los productos y la de los reactivos, luego:  $0,108 = K_c \cdot (0,082 \cdot 298)^2 = K_c = 1,81 \cdot 10^{-4}$ .

**Resultado:** a)  $P_t = 1,158$  atm; b) La misma, pues el sólido no afecta al equilibrio; c)  $K_c = 1,81 \cdot 10^{-4}$ .

**PROBLEMA 2. I) Calcula el pH de una disolución de HCl que contiene 3,65 g del ácido por litro de disolución, así como el pH de una disolución de  $Ca(OH)_2$  que contiene 7,41 g de la base por litro de disolución.**

**II) Calcula el pH resultante si se mezcla 1 L de una disolución de HCl 0,1 M con 1 L de una disolución de  $Ca(OH)_2$  0,1 M (supón que los volúmenes son aditivos).**

**Datos:** Masas atómicas:  $A_r(H) = 1$  u;  $A_r(Cl) = 35,5$  u;  $A_r(Ca) = 40,1$  u;  $A_r(O) = 16,0$  u. ( $g \cdot mol^{-1}$ )

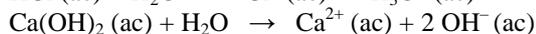
Solución:

I) Los moles de HCl y  $Ca(OH)_2$  en sus respectivas disoluciones son:

$$n(\text{HCl}) = \frac{\text{g}}{\text{masa molar}} = \frac{3,65 \text{ g}}{36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,1 \text{ moles};$$

$$n'[\text{Ca(OH)}_2] = \frac{\text{g}}{\text{masa molar}} = \frac{7,41 \text{ g}}{74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,1 \text{ moles},$$

Las ecuaciones de ionización del ácido HCl y la base  $Ca(OH)_2$  son:



Por tratarse de un ácido y una base muy fuertes, se encuentran totalmente ionizados, por lo que la concentración de iones oxonios e hidróxidos, en sus disoluciones, es la misma y el doble, que los moles en sus disoluciones, es decir:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ M}, \text{ por lo que el pH de la disolución es: } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,1 = 1.$$

$[\text{OH}^-] = 0,2 \text{ M}$ , pues la estequiometría de la ecuación de ionización indica que, un mol de base produce dos moles de iones hidróxidos, lo que explica la concentración de estos iones en la disolución.

$$\text{Luego, el pH de la misma es: } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \log [\text{OH}^-] = 14 - \log 0,2 = 14 - 0,7 = 13,3.$$

II) Al mezclar las dos disoluciones, se produce una reacción de neutralización:

$\text{Ca(OH)}_2(\text{ac}) + 2 \text{HCl}(\text{ac}) \rightarrow \text{CaCl}_2(\text{ac}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , en la que 1 mol de base reacciona con 2 moles de ácido, y el reactivo en exceso es el que proporciona el valor del pH de la disolución mezcla.

Los moles de ácido y base en las disoluciones iniciales son:

$$n(\text{HCl}) = M \cdot V = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 1 \text{ L} = 0,1 \text{ moles};$$

$$n'[\text{Ca(OH)}_2] = M' \cdot V' = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 1 \text{ L} = 0,1 \text{ moles}.$$

La estequiometría de la reacción de neutralización indica que 1 mol de base reacciona con dos moles de ácido, lo que pone de manifiesto que la base es el reactivo en exceso, es decir, de base sobran 0,05 moles, que son los que se encuentran disueltos en el volumen total,  $V = 2 \text{ L}$ , de la disolución mezcla.

La sal  $\text{CaCl}_2$  está formada por iones que son extremadamente débiles debido a que son el ácido y base conjugada de una base y ácido muy fuertes, y por ello no sufren hidrólisis, razón por la que no contribuyen en el valor de pH de la disolución.

Como 1 mol de hidróxido produce en disolución 2 moles de iones hidróxidos, la concentración de este ión es:  $[\text{OH}^-] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,05 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,025 \text{ M}$ , correspondiéndole un pH igual a:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \log [\text{OH}^-] = 14 - \log 0,025 = 14 - 1,6 = 12,4.$$

**Resultado:** I)  $\text{pH}(\text{HCl}) = 1$ ;  $\text{pH}(\text{Ca(OH)}_2) = 13,3$ ; II)  $\text{pH} = 12,4$ .

**CUESTIÓN 4. Se dispone de disoluciones 1 M de las siguientes sustancias: NaCl,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .**

**Razona si dichas disoluciones serán ácidas, básicas o neutras, y ordénalas en orden creciente de su pH, justificando la respuesta (no es preciso calcular los valores de pH).  
DATOS:  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$ .**

Solución:

El cloruro de sodio, NaCl, es una sal que en disolución acuosa se encuentra totalmente disociada:  
 $\text{NaCl}(\text{ac}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$ , siendo los iones un ácido y base conjugadas muy débiles,  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , correspondientes a una base y ácido fuertes, (NaOH) y (HCl), por lo que no sufren hidrólisis, y el pH de la disolución es neutro, es decir,  $\text{pH} = 7$ .

En la disolución del ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , ácido débil, este se ioniza parcialmente en sus iones  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$ , por lo que dicha disolución es ácida.

La sal acetato de sodio,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , se disuelve en agua según la expresión:  
 $\text{CH}_3\text{COONa}(\text{ac}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{ac}) + \text{Na}^+(\text{ac})$ , en la que el catión sodio, ácido conjugado muy débil, de la base fuerte NaOH, no sufre hidrólisis, mientras que la base conjugada relativamente fuerte, el anión acetato procedente del ácido débil  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , se hidroliza con producción de iones hidróxidos:  
 $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$ , lo que proporciona un carácter básico a su disolución, es decir,  $\text{pH} > 7$ .

La base amoníaco,  $\text{NH}_3$ , en disolución se ioniza:  $\text{NH}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$ , y la formación de los iones hidróxidos son los responsables del carácter básico de la disolución.

El  $\text{NH}_4\text{Cl}$  es una sal completamente disociada en disolución:  
 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$ , y al ser el anión cloruro,  $\text{Cl}^-$ , la base conjugada muy débil, del ácido fuerte HCl, no sufre hidrólisis, mientras que el catión amonio,  $\text{NH}_4^+$ , ácido conjugado relativamente fuerte de la base débil  $\text{NH}_3$ , se hidroliza:  $\text{NH}_4^+(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3(\text{ac}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})$ , y la aparición en la disolución de los iones oxonios, proporcionan a la disolución un carácter ácido,  $\text{pH} < 7$ .

El mayor carácter ácido o básico de una disolución se conoce a través del valor de la constante de acidez del ácido y de la constante de basicidad de la base conjugada. Es decir, si la  $K_a$  del ácido es alta, su disolución es de carácter ácido fuerte, es decir, su pH es bajo, mientras que si su valor es bajo, la disolución es de carácter ácido débil, es decir, su pH tiene un valor más alto. Lo mismo ocurre con las bases y sus ácidos conjugados. Si  $K_b$  de la base es alta, su disolución es de carácter básico fuerte, es decir, su pH es muy superior a 7, mientras que si su valor es bajo el carácter básico de su disolución es bajo, siendo su pH más próximo a 7.

La constante ácida de un ácido y la básica de su base conjugada se encuentran relacionadas con la constante del producto iónico del agua por la expresión:  $K_a(\text{ácido acético}) \cdot K_b(\text{anión acetato}) = K_w$ , de donde  $K_b(\text{anión acetato}) = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,56 \cdot 10^{-9} = 5,6 \cdot 10^{-10}$ .

Del mismo modo, la constante básica de una base y la ácida de su ácido conjugado se encuentran relacionadas con la constante del producto iónico del agua por la expresión:  $K_b(\text{amoníaco}) \cdot K_a(\text{catión amonio}) = K_w$ , de donde  $K_a(\text{catión amonio}) = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,56 \cdot 10^{-9} = 5,6 \cdot 10^{-10}$ .

Luego, el orden de acidez decreciente de las distintas disoluciones, o el orden creciente del pH de las disoluciones es:  $\text{CH}_3\text{COOH} < \text{NH}_4\text{Cl} < \text{NaCl} < \text{CH}_3\text{COONa} < \text{NH}_3$ .

**Resultado: a) NaCl, neutra, CH<sub>3</sub>COOH, ácida; CH<sub>3</sub>COONa, básica; NH<sub>3</sub>, básica; NH<sub>4</sub>Cl, ácida;  
El orden decreciente de acidez es: CH<sub>3</sub>COOH < NH<sub>4</sub>Cl < NaCl < CH<sub>3</sub>COONa < NH<sub>3</sub>.**

**CUESTIÓN 5. Dada la siguiente reacción de oxidación-reducción:  $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ .**

**a) Explica cuál es el agente oxidante y cuál el reductor. ¿Cuál de ellos cede electrones?**

**b) Ajusta la reacción mediante el método del ión electrón.**

Solución:

a) El agente oxidante es el  $\text{SO}_3^{2-}$  (o el  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) que gana electrones y se reduce de S(IV) a S(0). El agente reductor es el  $\text{S}^{2-}$  (o el  $\text{H}_2\text{S}$ ) que cede electrones y se oxida a S(0).

b) Semirreacción de reducción:  $\text{SO}_3^{2-} + 6 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{S} + 3 \text{H}_2\text{O}$

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

Para igualar el número de  $\text{e}^-$  intercambiados, multiplicamos la semirreacción de oxidación por 2:

Semirreacción de reducción:  $\text{SO}_3^{2-} + 6 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{S} + 3 \text{H}_2\text{O}$

Semirreacción de oxidación:  $2 \text{S}^{2-} - 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{S}$

Sumamos las dos semirreacciones:  $\text{SO}_3^{2-} + 6 \text{H}^+ + 2 \text{S}^{2-} \rightarrow 3 \text{S} + 3 \text{H}_2\text{O}$ .  
 Ponemos en forma molecular:  $\text{H}_2\text{SO}_3 + 2 \text{H}_2\text{S} \rightarrow 3 \text{S} + 3 \text{H}_2\text{O}$ .

**PROBLEMA 3. La electrolisis de una disolución acuosa de  $\text{BiCl}_3$  origina  $\text{Bi(s)}$  y  $\text{Cl}_2(\text{g})$ .**

a) Escribe las semirreacciones que están teniendo lugar en el ánodo y en el cátodo, indicando si se trata de una oxidación o de una reducción, así como la reacción global del proceso.

b) Calcula la masa de  $\text{Bi(s)}$  y el volumen de  $\text{Cl}_2(\text{g})$  (medido a  $25^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ ) obtenidos al cabo de  $1,5 \text{ h}$  de electrolisis, si la corriente aplicada es de  $2 \text{ A}$ .

DATOS:  $F = 96.500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{Bi}) = 209 \text{ u}$ ;  $(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$ .

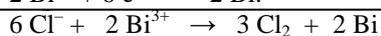
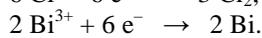
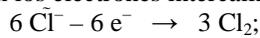
Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen en los distintos electrodos son

Ánodo: semirreacción de oxidación:  $2 \text{Cl}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$

Cátodo: semirreacción de reducción:  $\text{Bi}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Bi}$ .

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3, la de reducción por 2 y sumándolas se eliminan los electrones intercambiados y aparece la reacción iónica ajustada:



La reacción molecular que tendría lugar es:  $2 \text{BiCl}_3 \rightarrow 3 \text{Cl}_2 + 2 \text{Bi}$

b) De las leyes de Faraday se determinan las expresiones a partir de las cuales se determina la masa de  $\text{Bi(s)}$  y el volumen de  $\text{Cl}_2(\text{g})$ .

$$m(\text{Bi}) = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{209 \cdot 2 \cdot 5.400}{3 \cdot 96.500} = 7,8 \text{ g Bi}; \quad m(\text{Cl}_2) = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{71 \cdot 2 \cdot 5.400}{2 \cdot 96.500} = 3,97 \text{ g Cl}_2$$

Los moles de  $\text{Cl}_2$  correspondientes a la masa obtenida son:

$$3,97 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{71 \text{ g}} = 0,056 \text{ moles, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales, despejado}$$

el volumen, y sustituyendo los valores conocidos, se tiene el valor de  $V$ :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \text{ de donde } V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,056 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 1,37 \text{ L.}$$

**Resultado: b) masa = 7,8 g Bi; V ( $\text{Cl}_2$ ) = 1,37 L.**