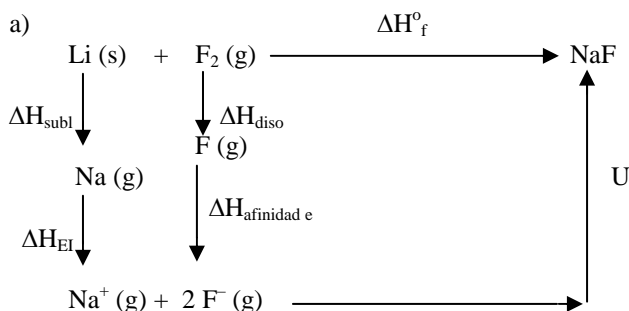


CUESTIÓN 2. a) Dibuja el ciclo de Born-Haber para la formación del LiF(s) a partir de Li(s) y F₂(g), y determina su energía de red, ΔH_{red}[LiF(s)], a partir de los siguientes datos:

Entalpía de formación del LiF(s): ΔH^o_f = - 594,1 kJ · mol⁻¹; Afinidad electrónica del F: AE = - 333 kJ · mol⁻¹; Entalpía de sublimación del Li: ΔH_{sub} = 155,2 kJ · mol⁻¹; Energía de ionización del Li: EI = 520 kJ · mol⁻¹; Entalpía de disociación del F₂: ΔH_{disoc} = 150,6 kJ · mol⁻¹.

b) Indica si la energía de red del NaCl (s) será mayor o menor (en valor absoluto), que la del LiF(s). Justifica la respuesta.

Solución:



La energía reticular se obtiene despejándola de la ecuación:

$$\Delta H_f = \Delta H_{\text{subl}} + \Delta H_{\text{dis}} + \Delta H_{\text{EI}} + \Delta H_{\text{afinidad e}} + U \Rightarrow U = \Delta H_f - (\Delta H_{\text{subl}} + \Delta H_{\text{diso}} + \Delta H_{\text{EI}} + \Delta H_{\text{afinidad e}})$$

$$\Rightarrow U = - 594 - (155,2 + 150,6 + 520 - 333) = - 1086,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b) La energía de red o reticular, es directamente proporcional a las cargas de los iones, e inversamente proporcional a sus radios, por lo que, al ser iguales las cargas de los iones en ambos compuestos, en el NaCl, su radios son mayores, por lo que la distancia entre los iones será mayor, y por ello la energía reticular será menor.

CUESTIÓN 3. Se sabe que la reacción A + B → C es de 2º orden con respecto a A y de 1º orden con respecto a B.

a) **Escribe la ecuación de velocidad de la reacción.**

b) **¿Es dicha reacción un proceso elemental? Justifica la respuesta.**

c) **¿Cuáles son las unidades de la velocidad de reacción (v) y de la constante de velocidad**

(k)?

d) **¿Cómo variarán v y k si se duplica la concentración de A?**

e) **¿Cómo afectaría v y a k una disminución de la temperatura?**

Solución:

a) $v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$

b) No lo es. Una reacción elemental es la que transcurre en una sola etapa o paso, cumpliéndose que la estequiometría de la reacción (suma de los coeficientes de los reactivos), es igual al orden total de la reacción, y esto no se cumple, pues la estequiometría de la reacción es 1 + 1 = 2, y el orden total de la reacción es 2 + 1 = 3. Luego, la reacción no es un proceso elemental.

c) Las unidades de v son siempre moles · L⁻¹ · s⁻¹; y las de la constante de velocidad, k, se obtienen despejándola de la ecuación, sustituyendo las variables por sus unidades y operando:

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = k \cdot \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ de donde las unidades de k son: } \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}.$$

d) La velocidad de reacción se multiplicará por 4, pero la constante de velocidad no cambiará.

e) Al ser la velocidad de reacción directamente proporcional a la constante de velocidad k, todo factor que influya sobre la constante de velocidad influirá también sobre la velocidad de reacción.

Un análisis sobre la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$, pone de manifiesto que la temperatura modifican el valor de k y, por tanto, también el de la velocidad de reacción. En efecto, si aumenta la temperatura, la potencia $e^{\frac{-E_a}{RT}}$ incrementa su valor, aumenta el valor de k y, en consecuencia, aumenta el valor de la velocidad de reacción. Si por el contrario disminuye la temperatura, disminuye el valor de la potencia, el de k y, por tanto, el de la velocidad de reacción.

PROBLEMA 4. a) En un recipiente se encuentra una disolución saturada de Ni(OH)_2 , en equilibrio con 2,0 g de Ni(OH)_2 (s).

a1) Si la concentración de iones hidroxilo es $[\text{OH}^-] = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, ¿cuál será la $[\text{Ni}^{2+}]$?

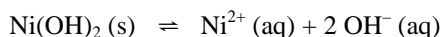
a2) Si se extrae del recipiente 1,0 g del precipitado de Ni(OH)_2 (s), ¿qué ocurriría con las concentraciones $[\text{OH}^-]$ y $[\text{Ni}^{2+}]$ (aumentará, disminuirá o permanecerá constantes)? Justifica la respuesta.

a3) Si se adiciona al recipiente una disolución saturada de NiCl_2 en agua, de forma que la $[\text{Ni}^{2+}]$ en la disolución aumenta, ¿qué ocurrirá con el precipitado de Ni(OH)_2 (s) (su masa aumentará disminuirá o permanecerá constante)? Justifica la respuesta.

b) Calcula la constante del producto de solubilidad (K_{ps}) del Fe(OH)_3 a 25°C si su solubilidad en agua a dicha temperatura es $S = 1,96 \cdot 10^{-10} \text{ M}$.

Solución:

a1) La ecuación correspondiente al equilibrio de solubilidad es:



Si la solubilidad de los iones hidroxilo es $2 \cdot S$, la de los iones níquel, Ni^{2+} , es S , y siendo la concentración de $[\text{OH}^-] = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (moles $\cdot \text{L}^{-1}$), la de los iones $[\text{Ni}^{2+}] = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot \frac{1}{2} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

a2) Ambas concentraciones se mantienen constante, pues la cantidad de sólido, en equilibrio con la disolución saturada, no afecta a la solubilidad.

a3) La adición de iones Ni^{2+} en forma de NiCl_2 , incrementa su concentración, por lo que, el sistema hace que este ión reaccione con los iones hidroxilos para producir el compuesto poco soluble Ni(OH)_2 , es decir, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda, aumentando la masa de compuesto.

b) El equilibrio de solubilidad del compuesto es: $\text{Fe(OH)}_3 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + 3 \text{OH}^- (\text{aq})$.

El producto de solubilidad se obtiene de la expresión:

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = S \cdot (3 \cdot S)^3 = 27 \cdot S^4 = 27 \cdot (1,96 \cdot 10^{-10})^4 \text{ M} = 3,98 \cdot 10^{-38}$$

Resultado: a1) $[\text{Ni}^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; a2) constante; a3) aumenta; b) $K_{ps} = 3,98 \cdot 10^{-38}$.

PROBLEMA 5. Calcula el volumen de una disolución de Ca(OH)_2 0,5 M necesario para:

a) Preparar 0,5 L de una disolución de $\text{pH} = 13$.

b) Neutralizar 100 mL de una disolución de HCl 1 M.

Solución:

a) Al ser el pH de la disolución a preparar 13, el $\text{pOH} = 1$, por lo que, la concentración de iones hidroxilo es: $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-1} = 0,1 \text{ M}$.

Al ser el Ca(OH)_2 una base fuerte, se encuentra totalmente ionizada según el equilibrio:

$\text{Ca(OH)}_2 (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$, en el que se aprecia que 1 mol de Ca(OH)_2 produce 2 moles de iones hidroxilos.

En los 0,5 L de disolución 0,1 M que se quieren preparar se encuentran disueltos los moles:

$n(\text{OH}^-) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,5 \text{ L} = 0,05 \text{ moles}$ de OH^- , que, según la estequiometría del equilibrio, proceden de la mitad de los moles de Ca(OH)_2 , es decir, de 0,025 moles, los cuales se encuentran disueltos en el volumen de la disolución de partida:

$$V = \frac{\text{moles}}{\text{Molaridad}} = \frac{0,025 \text{ moles}}{0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,05 \text{ L} = 50 \text{ mL}$$

b) La reacción de neutralización es:

$\text{Ca(OH)}_2 (\text{aq}) + 2 \text{HCl} (\text{aq}) \rightarrow \text{CaCl}_2 (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$, en la que 1 mol de base reacciona con 2 moles de ácido, es decir, la estequiometría de la reacción es 1 a 2.

Los moles de ácido a neutralizar son: $n(\text{HCl}) = M \cdot V = 1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,1 \text{ moles}$, lo que pone de manifiesto que de Ca(OH)_2 se necesitan la mitad de esos moles, 0,05 moles, los cuales se encuentran disueltos en el volumen:

$$V = \frac{\text{moles}}{\text{Molaridad}} = \frac{0,05 \text{ moles}}{0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,1 \text{ L} = 100 \text{ mL}$$

Resultado: a) $V = 50 \text{ mL}$; b) $V = 100 \text{ mL}$.

PROBLEMA 6. a) Se prepara una disolución de ácido hipocloroso (HClO) disolviendo 5,25 g del ácido en 1 L de agua. Si $K_a(\text{HClO}) = 2,95 \cdot 10^{-8}$, calcula cuál será el grado de disociación del ácido en esa disolución.

b) Explica si una disolución de hipoclorito sódico (NaClO) en agua será ácida, básica o neutra. No es necesario realizar cálculos numéricos, pero sí explicar los procesos químicos que tienen lugar.

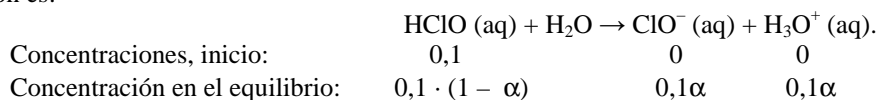
DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$, $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$, $A_r(\text{O}) = 16,0 \text{ u}$.

Solución:

a) Los moles de HClO a disolver son: $n(\text{HClO}) = \frac{\text{moles}}{\text{masa molar}} = \frac{5,25 \text{ g}}{52,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,1 \text{ moles}$, que

al encontrarse disueltos en 1 L, su concentración es 0,1 M.

La concentración de cada una de las especies al inicio y en el equilibrio, siendo α el grado de ionización es:



Llevando estos valores a la constante ácida, K_a , y despreciando α en el denominador por ser muy pequeño frente a 1, se tiene:

$$K_a = \frac{[\text{ClO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}]} \Rightarrow 2,95 \cdot 10^{-8} = \frac{(0,1\alpha)^2}{0,1 \cdot (1 - \alpha)} = 0,1 \cdot \alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{2,9 \cdot 10^{-8}}{0,1}} = 5,38 \cdot 10^{-4} = 0,0538 \%$$

b) El NaClO es una sal que se encuentra totalmente ionizada en disolución acuosa:

$\text{NaClO}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{ClO}^-(\text{aq})$. El catión Na^+ es el ácido conjugado muy débil de la base muy fuerte NaOH, y no sufre hidrólisis, mientras que el anión ClO^- es la base conjugada relativamente fuerte del ácido débil HClO, que se hidroliza según la ecuación:

$\text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$, en la que la aparición de los iones hidroxilos hace que la disolución sea básica, es decir, su $\text{pH} > 7$.

Resultado: a) $\alpha = 0,0538 \%$; b) Básica.

CUESTIÓN 8. Teniendo en cuenta los siguientes potenciales estándar de reducción:

$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$;

a) Explica qué metal es más reductor: el Cu, el Fe o el Zn. Justifica la respuesta.

b) Explica si se producirá alguna reacción redox espontánea al adicionar virutas de Cu a una disolución de FeSO_4 , en condiciones estándar.

c) ¿Cuál de las siguientes pilas galvánicas será más eficiente, en términos de fuerza electromotriz (diferencia de potencial eléctrico)? Justifica numéricamente la respuesta.

Pila A: $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4(\text{aq}) (1 \text{ M}) \parallel \text{CuSO}_4(\text{aq}) (1 \text{ M}) \mid \text{Cu}$

Pila B: $\text{Fe} \mid \text{FeSO}_4(\text{aq}) (1 \text{ M}) \parallel \text{CuSO}_4(\text{aq}) (1 \text{ M}) \mid \text{Cu}$

Solución:

a) El metal más reductor es el que tiende a reducir a otro oxidándose él, por lo que, el más reductor de los metales que se proponen es el del par con potencial estándar de reducción más negativo o menos positivo, el Zn, que es el que tiene mayor tendencia a oxidarse y menor tendencia a reducirse.

b) De los potenciales de reducción estándar, el del hierro es el más negativo, deduciéndose que tiene tendencia a oxidarse, pero al encontrarse en la disolución como catión, Fe^{2+} , nunca se reducirá, y al ser el cobre metálico, con potencial estándar de reducción positivo, el que tiene tendencia a reducirse, y es el que se introduce en la disolución, es obvio que es imposible que se produzca reacción alguna. En efecto:

La imposible reacción que se produciría sería: $\text{FeSO}_4 + \text{Cu} \rightarrow \text{Fe} + \text{CuSO}_4$, siendo el potencial estándar de la reacción: $E^\circ_r = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = -0,44 - 0,34 = -0,78 \text{ V}$, que al ser negativo indica que la reacción no se produce de forma espontánea.

c) La pila A, que posea un mayor valor de la fuerza electromotriz es la más eficiente. Ésta se obtiene de la expresión: $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$, siendo su valor para la pila A, $0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$, y para la pila B, $0,34 - (-0,44) = 0,78 \text{ V}$. Luego es más eficiente la pila A.