

PROBLEMA 1.- En un recipiente de 1 litro de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 0,1 mol de NO; 0,05 moles de H₂ y 0,1 moles de agua. Se calienta el matraz y se establece el equilibrio: $2 \text{NO} (\text{g}) + 2 \text{H}_2 (\text{g}) \leftrightarrow \text{N}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$

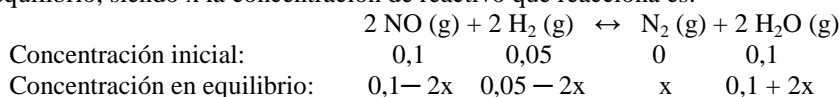
Sabiendo que cuando se establece el equilibrio la concentración de NO es 0,062 M, calcula:

- Las concentraciones de todas las especies en el equilibrio.
- El valor de la constante K_c a esa temperatura.

Solución:

a) La concentración de las especies que se introducen en el reactor, al ser el volumen del reactor 1 L, es la misma que sus moles, es decir, [NO] = [H₂O] = 0,1 M; [H₂] = 0,05 M.

Si en el equilibrio la concentración de NO es 0,062 M, ello indica que de esta sustancia ha reaccionado la concentración 0,1 - 0,062 = 0,038 M. Luego, la concentración de cada sustancia al inicio y en el equilibrio, siendo x la concentración de reactivo que reacciona es:



Como en el equilibrio hay 0,038 M de NO, la concentración x que ha reaccionado es:

$$0,1 - 2 \cdot x = 0,062, \text{ de donde: } x = \frac{(0,1 - 0,062) \text{ M}}{2} = 0,019 \text{ M. Luego, la concentración de}$$

todas las especies en el equilibrio es:

$$[\text{NO}] = 0,062 \text{ M}; \quad [\text{H}_2] = 0,05 - 0,019 = 0,012 \text{ M}; \quad [\text{N}_2] = 0,019 \text{ M}; \quad [\text{H}_2\text{O}] = 0,138 \text{ M.}$$

b) Llevando las concentraciones del apartado anterior a la constante de equilibrio, K_c, y operando se tiene su valor: $K_c = \frac{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]^2} = \frac{0,019 \text{ M} \cdot 0,138^2 \text{ M}^2}{0,062^2 \text{ M}^2 \cdot 0,012^2 \text{ M}^2} = 653,68 \text{ M}^{-1}$.

Resultado: a) [NO] = 0,062 M; [H₂] = 0,012 M; [N₂] = 0,019 M; [H₂O] = 0,138 M; b) K_c = 653,68 M⁻¹

PREGUNTA 2.- Cuando el yodo molecular, I₂, reacciona con el ácido nítrico, HNO₃, se produce HIO₃, dióxido de nitrógeno y agua. $\text{I}_2 + \text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{HIO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

a) Escribe y ajusta, por el método del ion-electrón, las semirreacciones de oxidación y reducción que tienen lugar. Indica cuál es el oxidante y cuál el reductor.

b) Escribe, ajustadas, la reacción iónica global y la reacción molecular global.

c) Calcula el volumen de ácido nítrico del 65% de riqueza en masa y densidad 1,5 g · mL⁻¹ que reacciona con 25,4 g de yodo molecular.

DATOS: A_r(I) = 127 u; A_r(N) = 14 u; A_r(O) = 16 u; A_r(H) = 1 u.

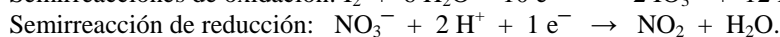
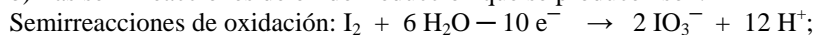
Solución:

a) Especie oxidante es la que provoca la oxidación de otra reduciéndose ella. En este caso la especie oxidante es el HNO₃.

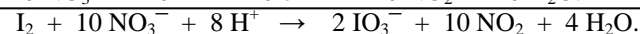
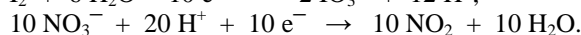
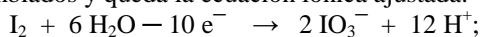
Especie reductora es la que provoca la reducción de otra oxidándose ella. Aquí es el I₂.

La especie que se oxida es el I₂ y la que se reduce es el HNO₃.

b) Las semirreacciones de oxido- reducción que se producen son:



Multiplicando por 10 la semirreacción de reducción y sumándolas, se eliminan los electrones intercambiados y queda la ecuación iónica ajustada:



Completando la reacción iónica con las especies que faltan, se obtiene la ecuación molecular ajustada:



c) Los moles de yodo molecular que reaccionan son: $\frac{25,4 \text{ g}}{2 \cdot 127 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,1 \text{ moles I}_2$.

Al ser la estequiometría de la reacción 1 a 10, es decir, un mol de yodo reacciona con 10 moles de ácido nítrico, se deduce que de ácido reacciona $0,1 \text{ moles} \cdot 10 = 1 \text{ mol}$.

La concentración de 1 L de disolución de ácido nítrico utilizado es:

$$1,5 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1.000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{65 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3} = 15,476 \text{ M.}$$

El volumen de disolución en el que se encuentra disuelto 1 mol de ácido nítrico es:

$$V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{1 \text{ mol}}{15,476 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,0646 \text{ L} = 64,6 \text{ mL.}$$

Resultado: c) V = 0,0646 L = 64,6 mL.

PROBLEMA 3.- Disponemos de dos disoluciones acuosas, una disolución 0,10 M de NaOH y otra disolución 0,50 M de HCl.

- Calcula el pH de cada una de las disoluciones.
- Calcular el pH de la disolución resultante si mezclamos 80 mL de la primera disolución y 20 mL de la segunda disolución, considera volúmenes aditivos.
- Calcular el volumen de disolución de HCl que hay que añadir a 100 mL de la disolución de NaOH para neutralizarla.

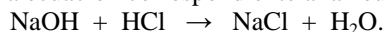
Solución:

a) Ambas disoluciones son ácido y base muy fuertes, lo que indica que se encuentran totalmente ionizadas, siendo la concentración de iones oxonios, H_3O^+ y la de los iones hidróxidos, OH^- , en sus disoluciones, la misma que la del ácido y la base. Luego, el pH de cada disolución es:

$$\text{Base: } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \log [\text{OH}^-] = 14 - \log 0,1 = 14 - 1 = 13.$$

$$\text{Ácido: } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,50 = 0,3.$$

b) La ecuación correspondiente a la neutralización es:



La estequiometría de la reacción es 1 a 1, luego, determinando los moles de ácido y base que se hacen reaccionar, se conocerá si la reacción de neutralización es total o parcial.

Moles de base que reaccionan:

$$n(\text{NaOH}) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,080 \text{ L} = 0,008 \text{ moles.}$$

$$\text{Moles de ácido: } n'(\text{HCl}) = M' \cdot V' = 0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,020 \text{ L} = 0,01 \text{ moles.}$$

Al ser mayor el número de moles de ácido que de base, se deduce que la disolución que se forma tendrá un carácter ácido.

Los moles de ácido en exceso son $0,01 - 0,008 = 0,002$ moles, que al encontrarse disueltos en 0,1 L, de disolución, proporciona la concentración: $M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,002 \text{ moles}}{0,1 \text{ L}} = 0,02 \text{ M}$, que también

es la concentración de iones oxonios, siendo el pH de la disolución: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,02 = 1,7$.

c) Los moles de base que se hacen reaccionar son:

$n(\text{NaOH}) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,01$ moles, y al ser la estequiometría 1 a 1, esos son también los moles de ácido que hay que hacer reaccionar para que la neutralización sea completa.

Esos moles de ácido se encuentran disueltos en el volumen de disolución:

$$V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,01 \text{ moles}}{0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,02 \text{ L} = 20 \text{ mL.}$$

Resultado: a) pH = 0,3; b) pH = 1,7; c) V = 0,02 L = 20 mL.

PREGUNTA 4.- Teniendo en cuenta los potenciales de reducción estándar de la plata y níquel: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$:

- ¿Cuál es la fuerza electromotriz, en condiciones estándar, de la pila que se podría construir?
- Escribe la notación de esa pila y la reacción global que tienen lugar.
- Indica cuál es el cátodo, el ánodo, las reacciones que tienen lugar en cada uno de ellos.

Solución:

a) La fuerza electromotriz de la pila que se puede construir con los potenciales estándar de reducción propuestos es: $E^{\circ}_r = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} = 0,8 \text{ V} - (-0,25 \text{ V}) = 1,05 \text{ V}$.

b) La notación de la pila es: $-\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \text{ 1M} \mid \mid \text{Ag}^+ \text{ 1M} \mid \text{Ag} +$
La reacción que se produce es: $\text{Zn} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Ag}$.

c) El cátodo es el potencial de reducción estándar de la plata, y el ánodo el potencial estándar de reducción del cinc. La reacción que se producen en cada uno de ellos es:

ánodo: $\text{Zn} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$; cátodo: $2 \text{Ag}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Ag}$.

PROBLEMA 6.- Se disuelven 23 g de ácido metanoico, HCOOH, en agua hasta obtener 10 litros de disolución. La concentración de iones H_3O^+ es 0,003 M. Calcula:

a) El pH de la disolución y el grado de disociación.

b) La constante K_a del ácido metanoico.

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

a) Los moles de ácido metanoico, HCOOH, que se disuelven son:

$$n(\text{HCOOH}) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{23 \text{ g}}{46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,5 \text{ moles, siendo la concentración de la disolución:}$$

$$[\text{HCOOH}] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,5 \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 0,05 \text{ M}$$

Por ser la concentración de iones oxonios, H_3O^+ , 0,003 M, el pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,003 = 2,5.$$

El grado de ionización es el cociente entre la concentración en el equilibrio y la inicial, y al multiplicar el cociente por 100 se obtiene en tanto por ciento: $\alpha = \frac{0,003 \text{ M}}{0,05 \text{ M}} \cdot 100 = 6 \%$.

b) Llevando las concentraciones de las especies a la constante de acidez K_a y operando, se obtiene su valor: $K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{0,003^2}{(0,05 - 0,003)} = 1,9 \cdot 10^{-4}$.

Resultado: a) pH = 2,5; $\alpha = 6 \%$; b) $K_a = 1,9 \cdot 10^{-4}$.

PREGUNTA 7 La solubilidad del hidróxido de manganeso (II), $\text{Mn}(\text{OH})_2$, en agua es $1,96 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Calcula la constante del producto de solubilidad de dicha sustancia.

DATOS: $A_r(\text{Mn}) = 54,94 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$.

Solución:

La ecuación de ionización de la base es: $\text{Mn}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{OH}^-$.

La concentración en moles $\cdot \text{L}^{-1}$ es:

$$1,96 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1.000 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{88,94 \text{ g}} = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Si la solubilidad de los iones manganeso, Mn^{2+} , es S, la de los iones hidróxidos, OH^- , es 2S, siendo la constante de solubilidad: $K_{ps} = [\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3 = 4 \cdot (2,2 \cdot 10^{-5})^3 = 4,26 \cdot 10^{-14}$.

Resultado: $K_{ps} = 4,26 \cdot 10^{-14}$.

PREGUNTA 9.- Para la reacción química en fase gaseosa:

$4 \text{HBr} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Br}_2$ se sabe que la velocidad de reacción viene dada por la expresión:

$v = k [\text{HBr}] \cdot [\text{O}_2]$.

a) Indica el orden de reacción.

b) Para la constante de velocidad, indica sus unidades, sabiendo que las unidades de la velocidad de reacción son $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y las unidades de concentración son $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Solución:

a) El orden de reacción para un reactivo, es el exponente al que se encuentra elevada la concentración del mismo, en la ecuación de velocidad. El orden total de reacción es la suma de los exponentes de los reactivos.

Como en la ecuación de velocidad los exponentes de las concentraciones de los reactivos es 1, ello pone de manifiesto que el orden total de la reacción es $1 + 1 = 2$.

b) Despejando la constante de velocidad de la ecuación de velocidad, sustituyendo las variables por sus unidades y operando, se obtienen las unidades de la constante de reacción:

$$k = \frac{v}{[HBr] \cdot [O_2]} = \frac{\text{moles} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}{(\text{moles} \cdot L^{-1})^2} = \text{moles}^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}.$$