CUESTIÓN A.2.- Se preparan las siguientes disoluciones acuosas: NH_4^+, CH_3COO^-, $HClO_4$ y KCN.

a) Escribe las reacciones de disociación en agua de cada una de las especies.

b) Justifica sin hacer cálculos si el pH de cada disolución es ácido, básico o neutro.

c) Si se parte de la misma concentración inicial, explica cuál de las disoluciones tiene mayor basicidad.

DATOS. K_a (CH_3COOH) = $1,8 \cdot 10^{-5}$; K_a (HCN) = $4,9 \cdot 10^{-10}$; K_b(NH_3) = $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Solución:

a) La reacción de disociación de cada especie en agua es:

$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows NH_3 + H_3O^+$;

$CH_3COO^- + H_2O \leftrightarrows CH_3COOH + OH^-$;

$HClO_4 + H_2O \leftrightarrows ClO_4^- + H_3O^+$;

$CN^- + + H_2O \leftrightarrows HCN + OH^-$.

b) Aquellas reacciones en las que uno de los productos de reacción es el ión hidróxido, OH^-, su disolución presenta un pH básico, mientras que las reacciones en las que uno de sus productos es el ión oxonio, H_3O^+, su disolución tiene un pH ácido.

c) El ácido más fuerte es el que se encuentra más disociado en sus iones, es decir, el de mayor K_a, y como a mayor fortaleza del ácido más debilidad de su base conjugada, la base más fuerte es la CN^-, por lo que su disolución es la más básica por ser mayor su grado de hidrólisis.

PROBLEMA A.3.- Se mezclan 0,250 L de disolución de sulfato de potasio $3,0 \cdot 10^{-2}$ M con 0,250 L de disolución de nitrato de bario $2,0 \cdot 10^{-3}$ M. Considera los volúmenes aditivos.

a) Escribe el equilibrio de solubilidad que tiene lugar.

b) Justifica numéricamente si se forma algún precipitado.

c) Explica cómo varía la solubilidad del sulfato de bario cuando se le añade una disolución de sulfato de amonio.

DATO. K_{ps} (sulfato de bario) = $1,1 \cdot 10^{-10}$.

Solución:

a) El equilibrio de solubilidad es: $BaSO_4$ (s) $\leftrightarrows Ba^{2+}$ (ac) + SO_4^{2-} (ac).

b) El sulfato de potasio es una sal soluble que se disocia en sus iones, K^+ y SO_4^{2-}. Al ser volúmenes aditivos, el volumen total de la disolución es de 0,5 L.

Los moles de iones sulfato y bario aportados por cada disolución son:

Moles SO_4^{2-} = M · V = $3 \cdot 10^{-2}$ moles · L^{-1} · 0,25 L = $7,5 \cdot 10^{-3}$ moles;

Moles Ba^{2+} = M´ · V´= $2 \cdot 10^{-3}$ moles · L^{-1} · 0,25 L = $5 \cdot 10^{-4}$ moles.

La concentración de cada ión en la nueva disolución es:

$$[SO_4^{2-}] = \frac{7,5 \cdot 10^{-3}\ moles}{0,5\ L} = 0,015\ M; \qquad [Ba^{2+}] = \frac{5 \cdot 10^{-4}\ moles}{0,5\ L} = 0,001\ M$$

Calculando el producto iónico Q y comparándolo con el producto de solubilidad K_{ps}, se comprueba si se produce o no precipitación.

Q = $[SO_4^{2-}] \cdot [Ba^{2+}] = 0,015 \cdot 0,001 = 1,5 \cdot 10^{-5}$, que es mucho mayor que el valor de K_{ps}, lo que pone de manifiesto que se produce precipitación.

c) El sulfato de amonio es una sal soluble que en disolución se encuentra totalmente ionizada en sus iones, NH_4^+ y SO_4^{2-}. Al añadirlo a la disolución del sulfato de bario, el aumento de iones sulfato en la disolución provoca, por efecto del ión común, un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda, por lo que disminuye la solubilidad del sulfato de bario.

Resultado: b) Precipita; c) Disminuye.

CUESTIÓN A.4.- Considera los electrodos: Sn^{2+}/Sn, MnO_4^-/Mn^{2+} (en medio ácido HCl), Zn^{2+}/Zn y Ce^{4+}/Ce^{3+}.

a) Razona qué dos electrodos forman la pila a la que corresponde el proceso con menor ΔG^o.

b) Haz los cálculos pertinentes que le permitan razonar si un recipiente de zinc se deteriora al almacenar en él una disolución de $KMnO_4$ en medio ácido.

c) Ajusta por el método del ion-electrón la ecuación iónica y molecular del proceso redox del apartado b).

www.yoquieroaprobar.es

DATOS. Eº (V): Zn^{2+}/Zn = − 0,76; Sn^{2}/Sn = − 0,14; MnO_4^-/Mn^{2+} = 1,51; Ce^{4+}/Ce^{3+} = 1,61.

Solución:

a) La variación de energía libre ΔGº con menor valor, es decir, la más negativa, es la que hace que la reacción iónica que se produce sea espontánea. La negatividad de la variación de energía libre tiene relación con el potencial de la pila. A mayor potencial de la pila mayor es la negatividad de la variación de la energía libre. Luego, probando semirreacciones de oxido-reducción que pueden producirse, se sabrá los dos electrodos formarán la pila a la que corresponde un la reacción iónica con menor ΔGº.

La reacción de oxido-reducción que se produce es la suma de las semirreacciones de oxidación en el ánodo y la de reducción en el cátodo. Estas semirreacciones, con sus potenciales son:

Semirreacción de oxidación: $Zn - 2\,e^- \rightarrow Zn^{2+}$ Eº = 0,76 V (positivo por ser oxidación);

Semirreacción de reducción: $Ce^{4+} + 1\,e^- \rightarrow Ce^{3+}$ Eº = 1,61 V.

Multiplicando por 2 la semirreacción de reducción y sumándolas para eliminar los electrones, se obtiene la ecuación iónica correspondiente:

$Zn - 2\,e^- \rightarrow Zn^{2+}$ Eº = 0,76 V (positivo por ser oxidación);

$2\,Ce^{4+} + 2\,e^- \rightarrow Ce^{3+}$ Eº = 1,61 V.

$Zn + 2\,Ce^{4+} \rightarrow Zn^{2+} + Ce^{3+}$ E^o_{pila} = 2,37 V. El valor positivo indica que la reacción es espontánea y presenta el ΔGº más negativo.

Procediendo igual con el resto de pares de electrodos, se comprueba que el potencial de las pilas que se forman, es menor que el obtenido. En efecto, para los electrodos Sn^{2}/Sn y Ce^{4+}/Ce^{3+}, el potencial de la pila que forman es: $E^o_{pila} = E^o_{cátodo} - E^o_{ánodo}$ = 1,61 V – (– 0,14) V = 1,75 V, positivo como el anterior, pero de menor valor. Lo mismo ocurre para el resto de posibles pares de electrodos.

Luego, el par de electrodos que proporciona un valor más negativo de ΔGº es el constituido por Zn^{2+}/Zn y Ce^{4+}/Ce^{3+}.

b) Para que el recipiente de zinc se deteriore ha de oxidarse, por lo que el ion permanganato se reduce. Para saber si el proceso es o no espontáneo se determina el potencial de la pila, y si es positivo el proceso es espontáneo, y si es negativo no lo es.

$E^o_{pila}=E^o_{cátodo}-E^o_{ánodo}$ = 1,51 V – (– 0,76) V = 2,27 V, luego, el proceso es espontáneo y, por ello, el recipiente se deterioraría.

c) Las semirreacciones de oxido-reducción que se producirían son:

Semirreacción de oxidación: $Zn - 2\,e^- \rightarrow Zn^{2+}$

Semirreacción de reducción: $MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$.

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 5 y la de reducción por 2, se eliminan los electrones y aparece la ecuación iónica ajustada:

$5\,Zn - 10\,e^- \rightarrow 5\,Zn^{2+}$

$2\,MnO_4^- + 16\,H^+ + 17\,e^- \rightarrow 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O$.

$7\,Zn + 2\,MnO_4^- + 16\,H^+ \rightarrow 7\,Zn^{2+} + 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O$, y llevando los coeficientes a la ecuación molecular, sustituyendo los 16 H^+ por 8 H_2SO_4 y añadiendo el K_2SO_4 queda esta ajustada

$5\,Zn + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 \rightarrow 5\,ZnSO_4 + 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 8\,H_2O$.

CUESTIÓN B.2.- Se ha llevado a cabo la reacción: A (g) + 2 B (g) → 2 C (g) en dos condiciones experimentales diferentes, obteniéndose la ecuación de velocidad v = k · [B] y los siguientes valores de energías:

Experimento	E_a / KJ · mol^{-1}	ΔH / KJ · mol^{-1}
1	2	– 0,3
2	0,5	– 0,3

a) Justifica en cuál de los experimentos la reacción es más lenta.

b) Explica cómo se modifica la velocidad de la reacción al duplicar la concentración inicial de A.

c) Determina el orden total de la reacción y las unidades de la constante de velocidad.

d) Justifica cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento de temperatura.

Solución:

a) Según la ecuación de Arrhenius $k = A \cdot e^{\frac{-Ea}{R \cdot T}}$, asumiendo la misma concentración de B y la misma temperatura, la velocidad viene determinada por la energía de activación. Mientras mayor sea la potencia, lo que ocurre a menor energía de activación, mayor es k y mayor es la velocidad de reacción, lo que pone de manifiesto que la experiencia 1 es la que proporciona una menor velocidad de reacción.

www.yoquieroaprobar.es

b) Como la velocidad de reacción indica que v = k · [B], esta no depende de la concentración de A, luego, si se duplica la concentración de este elemento A, la velocidad de reacción no se modifica.

c) El orden total de una reacción química, es la suma de los exponentes a los que se encuentran elevadas las concentraciones de los elementos que aparecen en la ecuación de la velocidad. Como en la expresión de la velocidad sólo aparece la concentración del elemento B, y esta se encuentra elevado al exponente 1, ello pone de manifiesto que el orden total de la reacción es 1.

d) 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 = $A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, 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 $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ incrementa su valor y, en consecuencia aumenta el valor de la constante de velocidad, por lo que también aumenta el valor de la velocidad de reacción.

PROBLEMA B.3.- En medio ácido sulfúrico, reaccionan una disolución de dicromato de potasio con una disolución de sulfato de hierro (II), y se obtiene sulfato de cromo (III), sulfato de hierro (III), sulfato de potasio y agua.

a) Ajusta la reacción iónica global por el método del ion-electrón e indica cuál es la especie oxidante y cuál la reductora.

b) Ajusta la reacción molecular por el método del ion-electrón.

c) Calcula el rendimiento con el que transcurre esta reacción si a partir de 4,0 g de dicromato de potasio se obtienen 12,0 g de sulfato de hierro (III).

DATOS. A_r (O) = 16,0 u; A_r (S) = 32,1 u; A_r (K) = 39,1 u; A_r (Cr) = 52,0 u; A_r (Fe) = 55,8 u.

Solución:

a) En el dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$, el cromo tiene de estado de oxidación + 6, y se reduce a estado de oxidación + 3 en el sulfato de cromo (III), lo que pone de manifiesto que se ha reducido, luego es la especie oxidante. Por el contrario, el hierro, con estado de oxidación + 2 pasa a estado de oxidación + 3, lo que pone de manifiesto que se oxida, lo que lo hace la especie reductora.

Las semirreacciones de oxido-reducción que se realizan son:

Semirreacción de reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$.

Semirreacción de oxidación: $Fe^{2+} - 1\ e^- \rightarrow Fe^{3+}$.

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 6 y sumándolas, se eliminan los electrones y se obtiene la ecuación iónica ajustada:

$$\begin{array}{l} Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O. \\ 6\ Fe^{2+} - 1\ e^- \rightarrow 6\ Fe^{3+}. \\ \hline Cr_2O_7^{2-} + 6\ Fe^{2+} + 14\ H^+ \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 7\ H_2O. \end{array}$$

b) Llevando los coeficientes anteriores a la ecuación molecular, teniendo presente que los 14 H^+ son 7 H_2SO_4 y hay que incluir el K_2SO_4, se obtiene la ecuación molecular ajustada.

$$K_2Cr_2O_7 + 6\ FeSO_4 + 7\ H_2SO_4 \rightarrow 3\ Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7\ H_2O.$$

c) La estequiometría de la reacción indica que un mol de dicromato potásico producen tres moles de sulfato de hierro (III), 1 a 3, por lo que, determinando los moles de dicromato de potasio y los moles de sulfato de hierro (III) que se obtienen, se obtiene el rendimiento de la reacción:

Moles de dicromato, n ($K_2Cr_2O_7$) = $\frac{gramos}{masa\ molar} = \frac{4{,}0\ g}{294\ g \cdot mol^{-1}} = 0{,}014$ moles;

Moles de sulfato de hierro (III): n [$Fe_2(SO_4)_3$] = $\frac{gramos}{masa\ molar} = \frac{12{,}0\ g}{399{,}6\ g \cdot mol^{-1}} = 0{,}03$ moles.

Los moles de sulfato de hierro (III) que se obtienen son: 0,014 moles · 3 = 0,042 moles, a los que corresponden la masa: g $Fe_2(SO_4)_3$ = 0,042 moles · 399,6 g · mol^{-1} = 16,78 g.

El rendimiento de la reacción es pues: rendimiento = $\frac{g\ obtenidos}{g\ teórico} = \frac{12\ g}{16{,}78\ g} = 0{,}715 = 71{,}5\ \%$.

Resultado: c) rendimiento = 71,5 %.

PROBLEMA B.4.- A 30 ºC se introducen 138 g de N_2O_4 en un matraz de 50,0 L, transcurriendo la siguiente reacción: N_2O_4 (g) $\leftrightarrows$ 2 NO_2 (g), con K_p = 0,21.

www.yoquieroaprobar.es

a) Escribe el equilibrio y expresa el número de moles en equilibrio de cada compuesto en función del grado de disociación.

b) Obten el grado de disociación.

c) Justifica, sin realizar cálculos, si el grado de disociación aumenta, disminuye o permanece constante cuando la reacción tiene lugar a la misma temperatura, pero a menor presión.

DATOS. A_r (N) = 14 u; A_r (O) = 16 u. R = 0,082 atm · L · mol^{-1} · K^{-1}.

Solución:

M (N_2O_4) = 92 g · mol^{-1}; M (NO_2) = 46 g · mol^{-1}.

a) Los moles de N_2O_4 que se introducen en el reactor son: $n = \frac{138\ g}{92\ g \cdot mol^{-1}} = 1{,}5$ moles.

El equilibrio de ionización del N_2O_4 es: N_2O_4 (g) ⇆ 2 NO_2 (g).

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

	N_2O_4 (g) ⇆	2 NO_2 (g)
Moles iniciales:	1,5	0
Moles en el equilibrio:	1,5 · (1 – α)	1,5 · 2α

Los moles totales en el equilibrio son: n_t = 1,5 – 1,5α + 1,5 · 2α = 1,5 · (1 + α).

b) La constante de equilibrio K_p se determina en función de las presiones parciales de las especies gaseosas:

$$K_p = \frac{P_p^2(NO_2)}{P_p(N_2O_4)} = \frac{\frac{[n(NO_2 \cdot R \cdot T]^2}{V^2}}{\frac{n(N_2O_4) \cdot R \cdot T}{V}} = \frac{n^2(NO_2) \cdot R^2 \cdot T^2}{n(N_2O_4) \cdot R \cdot T \cdot V} = \frac{9\alpha^2 \cdot R \cdot T}{V \cdot 1{,}5 \cdot (1-\alpha)} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad 0{,}21 = \frac{9\alpha^2 \cdot 0{,}082 \cdot 303K}{75 \cdot (1-\alpha)} \quad \Rightarrow \quad 0{,}21 \cdot 75 \cdot (1-\alpha) = 223{,}6\alpha^2 \quad \Rightarrow \quad 223{,}6\alpha^2 + 15{,}75\alpha - 15{,}75 = 0,$$ que resuelta produce los valores α_1 = – 0,3 que no sirve por ser negativo, y α_2 = 0,26 que es la solución correcta.

c) Si manteniendo constante la temperatura disminuye la presión, según la ley de Le Châtelier el volumen aumenta (P · V = P´· V`), por lo que el equilibrio se desplaza en el sentido en el que aparece una mayor cantidad de materia, un mayor número de moles, hacia la derecha formando más cantidad de producto, por lo que, el grado de ionización aumenta.

Resultado: a) N_2O_4 (g) = 1,5 – α; NO_2 (g) = 3 α; b) α = 26,0 %; c) α aumenta.

www.yoquieroaprobar.es