

CUESTIÓN 2.- A partir de los valores de K_a suministrados, deduce si el pH de disoluciones acuosas de las siguientes sales es neutro, ácido o básico:

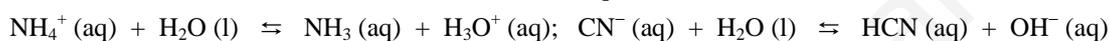
- NaF.
- NH_4CN .
- NH_4F .
- NH_4Cl .

DATOS: $K_a(\text{HCN}) = 6,2 \cdot 10^{-10}$; $K_a(\text{HF}) = 6,7 \cdot 10^{-4}$; $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,5 \cdot 10^{-10}$.

Solución:

a) En disolución acuosa el fluoruro de sodio se encuentra totalmente disociado. El ión Na^+ , ácido conjugado extremadamente débil de la base fuerte NaOH no reacciona con el agua, mientras que el ión F^- , base conjugada relativamente fuerte del ácido débil HF reacciona con el agua, se hidroliza, según el equilibrio: $\text{F}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HF}(\text{aq}) + \text{OH}^-$, produciéndose un incremento en la concentración de iones OH^- , siendo el pH de la disolución básico, es decir, $\text{pH} > 7$.

b) Los iones de esta sal, ácido y base conjugados relativamente fuertes, de la base débil NH_3 y ácido débil HCN, sufren hidrólisis, estableciéndose los equilibrios:



siendo la constante de hidrólisis, K_h , de la disolución: $K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$, dependiendo el pH de la disolución de los valores K_a , constante ácida del catión, NH_4^+ , y K_b , constante básica del anión.

Como $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,5 \cdot 10^{-10}$, y $K_b(\text{CN}^-) = \frac{10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-10}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$, por ser $K_b > K_a$, el anión, CN^- ,

se hidroliza más intensamente que el catión, NH_4^+ , y el pH de la disolución es básico, $\text{pH} > 7$.

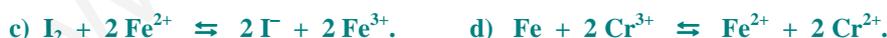
c) Es el mismo caso anterior, es decir, el catión NH_4^+ y el anión F^- se hidrolizan con distinta extensión, dependiendo del valor K_a del catión y K_b del anión el pH de la disolución.

Como $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,5 \cdot 10^{-10}$, y $K_b(\text{F}^-) = \frac{10^{-14}}{6,7 \cdot 10^{-4}} = 1,49 \cdot 10^{-11}$, al ser, en este caso, $K_a > K_b$, el

catión se hidroliza más, y el pH de la disolución es ácido, $\text{pH} < 7$.

d) El anión Cl^- , base conjugada extremadamente débil del ácido muy fuerte HCl, no sufre hidrólisis, mientras que el catión, como se ha visto en los casos anteriores si, y como en el equilibrio se produce un incremento de la concentración de H_3O^+ , el pH de la disolución es ácido, $\text{pH} < 7$.

CUESTIÓN 4.- Considerando condiciones estándar, justifica cuáles de las siguientes reacciones tienen lugar espontáneamente y cuáles sólo pueden llevarse a cabo por electrólisis:



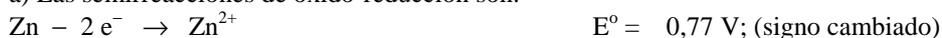
DATOS: $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$;
 $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,42 \text{ V}$; $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,53 \text{ V}$.

Solución:

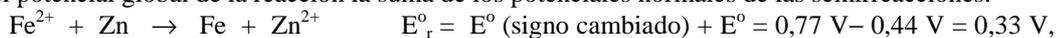
Para conocer la espontaneidad o no de una reacción redox, se determina el potencial global de la misma. Si es mayor que cero es espontánea, siendo imposible si es menor que cero, en cuyo caso, la reacción inversa si es espontánea.

A la semirreacción de oxidación se le cambia el signo de su potencial normal de reducción.

a) Las semirreacciones de oxido-reducción son:



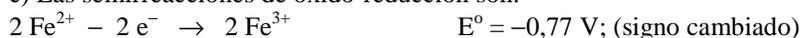
Como el número de electrones es el mismo en ambas semirreacciones se eliminan al sumarlas, siendo el potencial global de la reacción la suma de los potenciales normales de las semirreacciones:



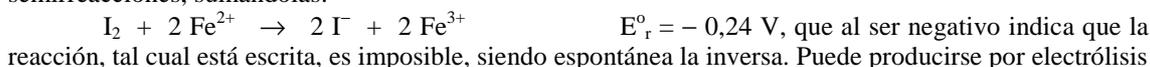
que por ser positivo indica que la reacción, tal cual está escrita, es espontánea.

b) La descomposición del agua no es un proceso redox, sino una electrólisis

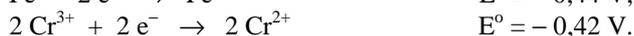
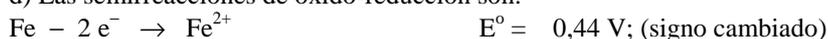
c) Las semirreacciones de oxido-reducción son:



El potencial global de la reacción se obtiene, al ser el número de electrones iguales en ambas semirreacciones, sumándolas:



d) Las semirreacciones de oxido-reducción son:



Sumando las dos semirreacciones se eliminan los electrones y se obtiene el potencial global de la reacción: $\text{Fe} + 2 \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{Cr}^{2+}$ $E_r^\circ = 0,02 \text{ V}$, que por ser positivo indica que la reacción es espontánea.

CUESTIÓN 5.- La fórmula molecular $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ¿a qué sustancia o sustancias de las propuestas a continuación corresponde? Justifica la respuesta escribiendo en cada caso su fórmula molecular y desarrollada.

a) **Ácido butanoico.** b) **Butanodial.** c) **1,4-butanodiol.** d) **Ácido 2-metilpropanoico.**

Solución:

La fórmula molecular propuesta corresponde a un ácido orgánico. Puede ser el ácido butanoico o un isómero de cadena, es decir, un ácido con una disposición distinta de los átomos de carbono en la molécula.

a) El ácido butanoico, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, presenta la fórmula molecular $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, que coincide con la propuesta. La sustancia puede ser el ácido butanoico.

b) El butanodial, $\text{OHC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$, tiene de fórmula molecular $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, que no se corresponde con la propuesta, por lo que no es un aldehído.

c) El 1,4-butanodiol, $\text{HOH}_2\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$, posee la fórmula molecular $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$, que no se corresponde con la propuesta, por lo que tampoco es un alcohol.

d) El ácido 2-metilpropanoico, $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COOH}$, tiene de fórmula molecular $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, que coincide con la propuesta. La sustancia en cuestión también puede ser el 2-metilpropanoico.

OPCIÓN A

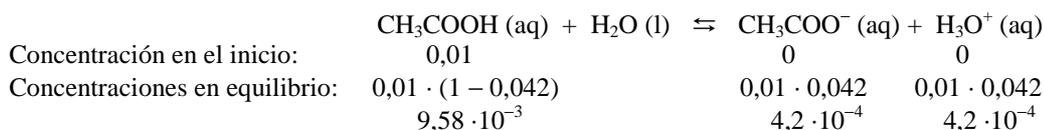
PROBLEMA 2.- Una disolución acuosa de ácido acético 0,01 M está ionizada en un 4,2 %. Calcula:

a) **Su constante de ionización.**

b) **¿Qué concentración de ácido clorhídrico hay que preparar para tener un pH igual al de la disolución problema?**

Solución:

a) Las concentraciones del ácido acético y los iones acetato e hidronio, al inicio y en el equilibrio de disociación son:



que llevadas a la constante ácida, K_a , del ácido acético y operando, sale para K_a el valor:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(4,2 \cdot 10^{-4})^2}{9,58 \cdot 10^{-3}} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

b) El pH de la disolución de ácido acético es: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 4,2 \cdot 10^{-4} = 4 - \log 4,2 = 4 - 0,62 = 3,38$.

Por ser el ácido clorhídrico muy fuerte y estar totalmente disociado, si el pH ha de ser 3,38, su concentración será: $[\text{HCl}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,38} = 10^{0,62} \cdot 10^{-4} = 4,17 \cdot 10^{-4}$.

Resultado: a) $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$; b) $[\text{HCl}] = 4,17 \cdot 10^{-4}$.

OPCIÓN B

PROBLEMA 2.- En un recipiente cerrado de volumen constante igual a 22 L y a la temperatura de 305 K se introduce 1 mol de N_2O_4 (g). Este gas se descompone parcialmente según la reacción:

N_2O_4 (g) \rightleftharpoons 2 NO_2 (g), cuya constante de equilibrio K_p vale 0,249 a dicha temperatura.

a) Calcula el valor de la constante de equilibrio K_c .

b) Determina las fracciones molares de los componentes de la mezcla en el equilibrio.

c) ¿Cuál es la presión total cuando se ha alcanzado el equilibrio?

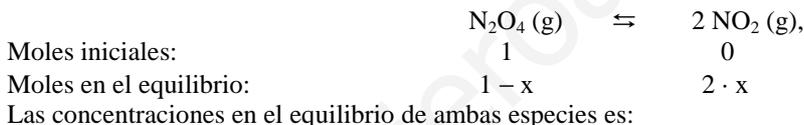
DATO: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) De la relación entre K_p y K_c se obtiene el valor de K_c en las condiciones de la reacción, teniendo presente que $\Delta n = \text{moles de productos menos moles de reactivos} = 1$:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \Rightarrow K_c = \frac{K_p}{(R \cdot T)^{\Delta n}} = \frac{0,249 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 305 \text{ K}} = 0,01 \text{ M}.$$

b) Siendo "x" los moles de N_2O_4 que se descomponen, las concentraciones al inicio y en el equilibrio de los componentes son:



Las concentraciones en el equilibrio de ambas especies es:

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{(1-x) \text{ moles}}{22 \text{ L}} = \frac{1-x}{22} \text{ M}; \quad [\text{NO}_2] = \frac{2 \cdot x \text{ moles}}{22 \text{ L}} = \frac{x}{11} \text{ M}, \text{ que llevadas a la constante}$$

de equilibrio K_c se tiene:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{\frac{x^2}{11^2} \text{ M}^2}{\frac{1-x}{22} \text{ M}} \Rightarrow 0,01 \text{ M} = \frac{\frac{x^2}{11^2} \text{ M}^2}{\frac{1-x}{22} \text{ M}} \Rightarrow 0,01 \cdot \frac{1-x}{22} = \frac{x^2}{11^2} \Rightarrow 22 \cdot x^2 + 1,21 \cdot x - 1,21 = 0.$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado sale de solución válida para $x = 0,21$, siendo las correspondientes fracciones molares de cada una de las especies:

$$\chi_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-x}{1+x} = \frac{1-0,21}{1+0,21} = 0,65; \quad \chi_{\text{NO}_2} = \frac{2 \cdot x}{1+x} = \frac{2 \cdot 0,21}{1,21} = 0,35.$$

c) La presión parcial de cada una de las especies en el equilibrio, se obtiene sustituyendo sus moles en la ecuación de estado de los gases ideales:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,79 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 305 \text{ K}}{22 \text{ L}} = 0,898 \text{ atm};$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{NO}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,42 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 305 \text{ K}}{22 \text{ L}} = 0,477 \text{ atm};$$

y la presión total en el equilibrio: $P_t = P_{\text{N}_2\text{O}_4} + P_{\text{NO}_2} = 0,898 + 0,477 = 1,375 \text{ atm}$.

Resultado: a) $K_c = 0,01 \text{ M}$; b) $\chi_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,65$; $\chi_{\text{NO}_2} = 0,35$; c) $P_t = 1,375 \text{ atm}$.