PROBLEMA 1.- Una aleación empleada en la construcción de estructuras para aviones contiene un 93,7 % en masa de aluminio, siendo el resto cobre. La aleación tiene una densidad de 2,75 g · cm^{-3}. Una pieza de 0,691 cm^3 de esta aleación reacciona con un exceso de ácido clorhídrico de acuerdo con la reacción: Al (s) + HCl (ac) → $AlCl_3$ (ac) + H_2 (g).

Suponiendo que todo el aluminio reacciona con este ácido, mientras que el cobre no lo hace en absoluto:

a) Determina la masa (en gramos) de dihidrógeno que se obtiene.

b) Calcula la proporción porcentual en masa de otra aleación de aluminio y cobre, de densidad 2,75 g · cm^{-3}, sabiendo que una pieza de 0,540 cm^3 de la misma consume 132,0 mL de una disolución de ácido clorhídrico 1 M para que se complete la reacción.

DATOS: A_r(Cl) = 35,5 u; A_r(H) = 1 u; A_r(Al) = 27 u.

Solución:

a) La reacción que se produce es: 2 Al (s) + 6 HCl (ac) → 2 AlC_3 (ac) + 3 H_2 (g).

0,691 cm^3 muestra $\cdot \frac{2{,}85\ g\ muest}{1\ cm^3\ muest} \cdot \frac{93{,}7\ g\ Al}{100\ g\ muestra} = 1{,}85$ g Al, a los que corresponden los moles:

moles de Al = 1,85 g $\cdot \frac{1\ mol}{27 g\ Al} = 0{,}068$ moles, y como la estequiometría de la reacción indica que 2 moles de aluminio producen 3 moles de hidrogeno molecular, la masa de esta sustancia que se obtiene en la reacción es: 0,068 moles Al $\cdot \frac{3\ moles\ H_2}{2\ moles\ Al} \cdot \frac{2\ g\ H_2}{1\ mol\ H_2} = 0{,}205$ g H_2.

b) Los moles de HCl que se utilizan en la reacción son:

n (HCl) = M · V = 1 mol · L^{-1} · 0,132 L = 0,132 moles, y al reaccionar 6 moles de HCl (ac) con 2 moles de Al (s), los moles de Al puro que se encuentran en la aleación son:

n (a) = 0,132 moles HCl $\cdot \frac{2\ moles\ Al}{6\ moles\ HCl} = 0{,}044$ moles Al, a los que corresponden la masa:

0,044 moles Al $\cdot \frac{27\ g\ Al}{1\ mol\ Al} = 1{,}19$ g Al.

La muestra de aleación tomada contiene una masa: 0,540 cm^3 muest $\cdot \frac{2{,}75\ g\ muest}{1\ cm^3\ muest} = 1{,}485$ g.

Luego, el tanto por ciento de Al en la masa de la aleación tomada es:

$\% = \frac{masa\ Al}{masa\ muestra} \cdot 100 = \frac{1{,}19\ g\ Al}{1{,}485\ g\ muest} \cdot 100 = 80{,}13$ % Al. Luego, la proporción porcentual de la muestra es 80,1 % de Al y 19,9 % de Cu.

Resultado: a) masa = 0,205 g H_2; b) Proporción porcential = 80,1 Al y 19,9 Cu.

PROBLEMA 2.- El dióxido de carbono, CO_2, reacciona rápidamente con el sulfuro de hidrógeno, H_2S, según la ecuación química: CO_2 (g) + H_2S (g) ⇆ COS (g) + H_2O (g).

En un reactor de 2,5 L de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío, y cuya temperatura se mantiene constante a 337 ºC, se colocan 0,1 moles de CO_2 y la cantidad suficiente de H_2S para que la presión total en el equilibrio fuera de 10 atm. En la mezcla final en el equilibrio había 0,01 moles de H_2O. Calcula:

a) La concentración, en moles · L^{-1}, de CO_2 y H_2O en el equilibrio.

b) El valor de las constantes K_c y K_p.

DATOS: R = 0,082 atm · L · mol^{-1} · K^{-1}.

Solución:

a) La reacción que se produce es: CO_2 (g) + H_2S (g) ⇆ COS (g) + H_2O (g).

Llamando n_0 a los moles de H_2S que se introducen en el reactor, y x a los moles que reaccionan de CO_2, los moles de cada especie al inicio y en el equilibrio de la reacción son:

	CO_2 (g)	+ H_2S (g)	⇆ COS (g)	+ H_2O (g).
Moles iniciales:	0,1	a	0	0
Moles en equilibrio:	0,1 – x	a –x	x	x = 0,01 mol

www.yoquieroaprobar.es

Los moles de CO_2 en el equilibrio son 0,1 – 0,01 = 0,09 moles, siendo el número total de moles en el equilibrio: $n_t = 0{,}09 + n_0 - 0{,}01 + 2 \cdot 0{,}01 = 0{,}1 + n_0$.

Llevando los moles totales a la ecuación de estado de los gases ideales, despejándolos, sustituyendo las variables por sus valores y operando, se tiene el valor de los moles de H_2S:

$$n_0 = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} - 0{,}1 = \frac{10\ atm \cdot 2{,}5\ L}{0{,}082\ atm \cdot L\ mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 610} - 0{,}1 = 0{,}4 \text{ moles de } H_2S.$$

La concentración en el equilibrio del CO_2 y H_2S son: $[CO_2] = \frac{moles}{volumen} = \frac{0{,}09\ moles}{2{,}5\ L} = 0{,}036$ M;

$[H_2S] = \frac{moles}{volumen} = \frac{0{,}4 - 0{,}01\ moles}{2{,}5\ L} = 0{,}156$ M.

b) Los moles de H_2O y COS en el equilibrio son: $[COS] = [H_2O] = \frac{0{,}01\ moles}{2{,}5\ L} = 0{,}004$ M.

Llevando la concentración de cada especie en el equilibrio a la constante K_c y operando se obtiene su valor: $K_c = \frac{[COS] \cdot [H_2O]}{[CO_2 \cdot [H_2S]]} = \frac{0{,}004 \cdot 0{,}004}{0{,}036 \cdot 0{,}156} = 0{,}0028 = 2{,}8 \cdot 10^{-3}$.

De la relación entre las constantes de equilibrio K_c y K_p, se obtiene el valor de esta:

$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, y como $\Delta n = 2 - 2 = 0$, los valores de K_c y K_p son el mismo pues $(R \cdot T)^0 = 1$, por lo que es decir, $K_p = 2{,}8 \cdot 10^{-3}$.

Resultado: a) $[CO_2] = 0{,}036$ M; $H_2O] = 0{,}004$ M; b) $K_c = 2{,}8 \cdot 10^{-3}$; $K_p = 2{,}8 \cdot 10^{-3}$.

PROBLEMA 3.- Al diluir con agua 25 mL de una disolución de fluoruro de hidrógeno, HF, 6 M hasta alcanzar un volumen total de 800 mL se obtiene una disolución de pH = 1,94.

a) Calcula la constante de acidez, K_a, para el HF.

b) Considerando que 20 mL de la disolución diluida anterior se le añaden 7,5 mL de NaOH 0,5 M, razona si la disolución resultante será ácida, básica o neutra.

Solución:

a) Después de diluir el HF, su concentración es:

$$M \cdot V = M' \cdot V';\ M' = \frac{M \cdot V}{V'} = \frac{6\ moles \cdot L^{-1} \cdot 0{,}025\ L}{0{,}8\ L} = 0{,}19 \text{ M} = [HF].$$

Llamando x a la concentración de ácido HF que se ioniza, la concentración de cada una de las especies, al inicio y en el equilibrio es:

	HF +	H_2O ⇆	F^- +	H_3O^+.
Concentración inicial:	0,19		0	0
Concentración en equilibrio:	0,19 – x		x	x

Como la concentración de iones oxonios, H_3O^+, es: $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-1{,}94} \cdot 10^{0{,}06} = 0{,}012$ M, la de F^- es del mismo valor, y la de HF es 0,19 – 0,012 = 0,178 M, y llevándolas a la constante de acidez, K_a, del HF y operando se obtiene su valor:

$$K_a = \frac{[F^-] \cdot [H_3O^+]}{[HF]} = \frac{0{,}012 \cdot 0{,}012}{0{,}178} = 8{,}1 \cdot 10^{-4}.$$

b) Los moles de HF contenidos en los 20 mL de disolución son:

n (HF) = M · V = 0,19 moles · L^{-1} · 0,02 L = 0,0038 moles, y los de NaOH que reaccionan con el ácido son: n´(NaOH) = M · V = 0,5 moles · L^{-1} · 0,0075 L = 0,0038 moles.

La reacción de neutralización que tiene lugar es: HF + NaOH → NaF + H_2O, en la que su estequiometría indica que 1 mol de HF reacciona con 1 mol de NaOH, lo que pone de manifiesto que la reacción es completa al haber el mismo número de moles del ácido y de base, pero la base, mucho más fuerte que el ácido, se encuentra totalmente ionizada y el ácido no, por lo que, al ser la concentración de iones hidróxidos, OH^-, mayor que la de iones oxonios, H_3O^+, el pH de la disolución es básico.

Resultado: a) $K_a = 8{,}1 \cdot 10^{-4}$; b) pH básico.

PROBLEMA 4.- El yodo molecular, I_2, se puede obtener a partir de la siguiente reacción:

KIO_3 (ac) + KI (ac) + H_2SO_4 (ac) → I_2 (ac) + K_2SO_4 (ac) + H_2O (ac).

www.yoquieroaprobar.es

a) Escribe las semirreacciones de oxidación y reducción, así como la reacción global ajustada.

b) Calcula la cantidad (en gramos) de KIO_3 que debe añadirse a una disolución que contiene un exceso de KI y H_2SO_4 para obtener 100 g de I_2 en la disolución acuosa resultante.
DATOS: $A_r(S) = 32$ u; $A_r(H) = 1$ u; $A_r(O) = 16$ u. $A_r(K) = 39,1$ u; $A_r(I) = 126,9$ u.

Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:
Semirreacción de oxidación: $2\ I^- - 2\ e^- \rightarrow I_2$;
Semirreacción de reducción: $2\ IO_3^- + 12\ H^+ + 10\ e^- \rightarrow I_2 + 6\ H_2O$.
Multiplicando la semirreacción de oxidación por 5 para igualar los electrones y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la ecuación iónica ajustada:
$10\ I^- - 10\ e^- \rightarrow 5\ I_2$;
$2\ IO_3^- + 12\ H^+ + 10\ e^- \rightarrow I_2 + 6\ H_2O$.
$2\ IO_3^- + 10\ I^- + 12\ H^+ \rightarrow 6\ I_2 + 6\ H_2O$. Llevando los coeficientes a la ecuación molecular, queda esta ajustada:
$2\ KIO_3 + 10\ KI + 6\ H_2SO_4 \rightarrow 6\ I_2 + 6\ K_2SO_4 + 6\ H_2O$, y simplificando los coeficientes aparece la ecuación: $KIO_3 + 5\ KI + 3\ H_2SO_4 \rightarrow 3\ I_2 + 3\ K_2SO_4 + 3\ H_2O$,

b) La estequiometría de la reacción es 1 a 3, es decir, 1 mol de nitrato de potasio produce 3 moles de yodo molecular, siendo los moles de KNO_3, la tercera parte de los moles de I_2 que se obtienen.

Los moles de I_2 que se quieren obtener son: $n\ (I_2) = \frac{gramos}{masa\ molar} = \frac{100\ g}{254\ g \cdot mol^{-1}} = 0,394$ moles,

siendo los moles de KNO_3 que se consumen: $n\ (KNO_3) = \frac{0,394\ moles}{3} = 0,131$ moles, a los que

corresponden la masa: $0,131$ moles $KNO_3 \cdot \frac{214\ g\ KNO_3}{1\ mol\ KNO_3} = 28,0$ g de KNO_3.

Resultado: b) masa = 28,0 g de KNO_3.

CUESTIÓN 3.- Dado el equilibrio: $2\ NH_3\ (g) \leftrightarrows N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g)$, $\Delta H = 185$ KJ.
Justifica si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones:

a) Al aumentar la temperatura, manteniendo constante el volumen, se favorece la formación de NH_3.

b) Al disminuir el volumen del reactor, manteniendo constante la temperatura, se favorece la formación de N_2.

c) Si se elimina cierta cantidad de H_2, el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

d) Si las concentraciones de las tres especies se duplican, el equilibrio no se desplaza en ningún sentido.

Solución:

a) Falsa. Al suministrar calor al sistema éste contrarresta la acción absorbiéndolo, y por ser la reacción endotérmica, el equilibrio evoluciona hacia la derecha hasta restablecerse de nuevo, por lo que se favorece la descomposición del amoníaco, NH_3.

b) Falsa. Si se disminuye el volumen se produce un aumento la presión, ley de Boyle-Mariotte y a esta disminución de la capacidad del reactor, el sistema responde desplazándose en el sentido en el que aparece una menor cantidad de materia, es decir, un menor número de moles, hacia la izquierda, por lo que se favoreciendo la producción de NH_3 y el consume de N_2.

c) Verdadera. Al retirar H_2 (g) disminuye su concentración y en consecuencia su número de moléculas por unidad de volumen, y el sistema restablece el equilibrio haciendo que las moléculas de NH_3 se descomponga para producir moléculas de H_2 retiradas, es decir, el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

d) Falsa. Si se duplican las concentraciones de las tres especies, se produce un incremento de la presión, y ante esta situación, el sistema evoluciona desplazando el equilibrio en el sentido en el que

www.yoquieroaprobar.es

aparece una menor cantidad de materia, hacia donde aparece un menor número de moles, hacia la izquierda.

CUESTIÓN 4.- A una temperatura determinada, se ha estudiado la transformación del NO_2 en N_2O_4 midiendo las velocidades iniciales de la reacción: $2\ NO_2\ (g) \rightarrow N_2O_4\ (g)$. Se ha determinado que, cuando la concentración inicial de NO_2 es 0,1 M, la velocidad inicial de la reacción es $1{,}45 \cdot 10^{-4}$ $M \cdot s^{-1}$, mientras que si la concentración inicial de NO_2 es de 0,2 M, la velocidad inicial de la reacción resulta ser $5{,}80 \cdot 10^{-4}$ $M \cdot s^{-1}$. Responde cada una de las siguientes cuestiones:

a) Deduce la ley de velocidad de esta reacción.

b) Calcula la constante de velocidad de la reacción en estas condiciones.

c) Obtén la velocidad de desaparición de NO_2 cuando su concentración es 0,15 M.

d) Discute si la velocidad de la reacción aumentará o disminuirá al reducir la temperatura a la cual tiene lugar.

Solución:

a) Se determina el orden de reacción de los reactivos:

$v_2/v_1 = [NO_2]_2^{\alpha}/[NO_2]_1^{\alpha}$ de donde $5{,}80 \cdot 10^{-4}/1{,}45 \cdot 10^{-4} = 0{,}2^{\alpha}/0{,}1^{\alpha}$, de donde $4 = 2^{\alpha}$ ➔ $\alpha = 2$. La ecuación de velocidad es $v = k \cdot [NO_2]^2$.

b) Despejándola de la ecuación de velocidad:

$k = v/[NO_2]^2 = 5{,}80 \cdot 10^{-4} mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}/0{,}2^2\ mol^2 \cdot L^{-2} = 0{,}0145\ mol^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$.

c) $v = k \cdot [NO_2]^2 = 1{,}45 \cdot 10^{-2}\ mol^{-1} \cdot L \cdot s^{-1} \cdot 0{,}15^2\ mol^2 \cdot L^{-2} = 3{,}26 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$.

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 y la energía de activación modifican el valor de k y, por tanto, también el de la velocidad de reacción. En efecto, si aumenta la temperatura o disminuye la energía de activación por la presencia de un catalizador positivo, la potencia $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ incrementa su valor y, en consecuencia, aumenta el valor de la velocidad de reacción. Si por el contrario disminuye la temperatura o aumenta la energía de activación por la presencia de un catalizador negativo, disminuye el valor de la potencia, el de k y, por tanto, el de la velocidad de reacción.

CUESTIÓN 5.- A partir de los valores del potencial estándar de reducción, responde razonadamente a las siguientes cuestiones:

a) Considera los metales potasio, cadmio y plata. ¿Cuál o cuáles de ellos serán o no solubles en una disolución de HCl 1 M?

b) ¿Que reacción tendrá lugar si se sumerge una barra de plata en una disolución de K^+ (ac) 1 M?

c) ¿Que reacción tendrá lugar si se sumerge una barra de cadmio metálico en una disolución de Ag^+ (ac) 1 M?

DATOS: $E^o\ (K^+/K) = -2{,}92$ V; $E^o\ (Cd^{2+}/Cd) = -0{,}40$ V; $E^o\ (H^+/H) = 0{,}0$ V; $E^o\ (Ag^+/Ag) = 0{,}80$ V.

Solución:

a) El HCl en disolución se encuentra totalmente ionizado, y los protones, H^+,se oxidad a H_2 y el metal que se disuelva en ella pasará de su estado metálico al de catión.

Se disolverán los metales cuyo potencial estándar de reducción sean negativos, el potasio y el cadmio, para los cuales la reacción de oxido-reducción que se produce es espontánea al ser el potencial estándar de la reacción positivo, es decir, $E^o_{redox} > 0$

$E^o_{reacción} = E^o_{reduc} + E^o_{oxida} = E^o\ (H^+/H_2) - E^o\ (K^+/K) = 0 - (-2{,}92) = 2{,}92$ V.

$E^o_{reacción} = E^o_{reductor} + E^o_{oxidante} = E^o\ (H^+/H_2) - E^o\ (Cd^{2+}/Cd) = 0 - (-0{,}40) = 0{,}4$ V.

$E^o_{reacción} = E^o_{reductor} + E^o_{oxidante} = E^o\ (H^+/H_2) - E^o\ (Ag^+/Ag) = 0 - (0{,}8) = -0{,}8$ V.

$E^o_{reacción} = E^o_{ánodo} + E^o_{cátodo} = E^o_{oxidación} + E^o_{reducción} =$???

$E^o_{reacción} = E^o_{cátodo} - E^o_{ánodo} = E^o_{reducción} - E^o_{oxidación} =$???

www.yoquieroaprobar.es

Los dos primeros procesos son espontáneos por ser el potencial de la reacción positivo, mientras que el tercero, no se produce la reacción de manera espontánea por ser el potencial de la reacción negativo.

b) Los procesos de oxido-reducción que se producen en base a los datos es:

$K^+ + 1\ e^- \rightarrow K$, semirreacción de reducción.

$Ag - 1\ e^- \rightarrow Ag^+$, semirreacción de oxidación.

$E^o_{reacción} = E^o_{red} + E^o_{oxi}$; $E^o_{reacción} = E^o_{ánodo} + E^o_{cátodo} = -2{,}92\ V + 0{,}80\ V = -2{,}12\ V$ que por ser negativo, indica que la reacción no se produce espontáneamente, es decir, la barra de plata no se disuelve en una disolución de K^+.

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

$Ag^+ + 1\ e^- \rightarrow Ag$, semirreacción de reducción.

$Cd - 2\ e^- \rightarrow Cd^{2+}$, semirreacción de oxidación.

El potencial del proceso sería: $E^o_{proceso} = E^o_{red} + E^o_{oxi} = 0{,}80\ V + 0{,}40\ V = 1{,}20\ V$.

Luego, la barra de carmio se disolvería en una disolución de Ag^+.

La reacción que se produce es: $2\ Ag^+ + Cd \rightarrow Ag + Cd^{2+}$, y es espontánea por ser el potencial del proceso positivo.

www.yoquieroaprobar.es