

PROBLEMA 1.- Para determinar la riqueza en cinc de una granalla comercial, se toman 50,0 g de muestra y se tratan con una disolución acuosa de HCl de una riqueza del 35 % en masa y densidad $1,18 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. En el proceso químico, descrito por la ecuación siguiente, se consumen, hasta la total disolución del cinc, 129,0 mL de la disolución de HCl. $\text{Zn (s)} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$.

a) Calcula la concentración en moles $\cdot \text{L}^{-1}$ de la disolución de HCl utilizada.

b) Calcula el porcentaje, en masa, del cinc en la muestra.

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $A_r(\text{Zn}) = 65,4 \text{ u}$.

Solución:

a) La concentración molar de 1 L de disolución acuosa de HCl es:

$$1,18 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{35 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 11,36 \text{ M.}$$

b) La estequiometría de la reacción indica que 1 mol de Zn (s) reacciona con 2 moles de HCl, por lo que determinando los moles de ácido que se consumen, se obtiene los de cinc que se encuentran en la mezcla.

Moles de HCl consumidos en la reacción: $n(\text{HCl}) = M \cdot V = 11,36 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,129 \text{ L} = 1,465$ moles, siendo los moles de cinc de la muestra: $n(\text{Zn}) = 1,465 \text{ moles} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{2 \text{ moles HCl}} = 0,73$ moles, a los

que corresponden la masa: $0,73 \text{ moles} \cdot \frac{65,4 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 48 \text{ g Zn}$.

$$\text{El tanto por ciento de cinc en la muestra es: } \frac{\text{g Zn}}{\text{g muestra}} = \frac{48 \text{ g Zn}}{50 \text{ g muestra}} \cdot 100 = 96 \text{ \%}.$$

Resultado: a) $[\text{HCl}] = 11,36 \text{ M}$; b) **96 % Zn**.

PROBLEMA 2.- En un matraz de 10 L, se introduce una mezcla de 2 moles de nitrógeno y 1 mol de oxígeno, y se calienta hasta 2.300 K, estableciéndose el equilibrio: $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g})$.

Si en estas condiciones ha reaccionado el 3 % del nitrógeno inicial, calcula:

a) Los valores de K_c y K_p .

b) Las presiones parciales de todos los gases en el equilibrio, así como la presión total en el interior del matraz.

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

Solución:

a) Según la estequiometría de la reacción, por cada mol de N_2 reaccionan 0,03 moles, de O_2 reaccionan 0,03 moles y se forman $2 \cdot 0,03 = 0,06$ moles de NO_2 , luego, los moles iniciales y en el equilibrio de cada especie son:

	$\text{N}_2(\text{g})$	+	$\text{O}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2 \text{NO}(\text{g})$
Moles iniciales:	2		1		0
Moles en el equilibrio:	$2 - 2 \cdot 0,03$		$1 - 0,03$		$2 \cdot 2 \cdot 0,03$
	1,94		0,97		0,12

La concentración de cada especie en el equilibrio es: $[\text{N}_2] = \frac{1,94 \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 0,194 \text{ M}$;

$$[\text{O}_2] = \frac{0,97 \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 0,097 \text{ M}; \quad [\text{NO}] = \frac{0,12 \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 0,012 \text{ M.}$$

Llevando estas concentraciones a la expresión de la constante de equilibrio K_c se obtiene su valor:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]} = \frac{0,012^2 \text{ M}^2}{0,194 \text{ M} \cdot 0,097 \text{ M}} = 7,65 \cdot 10^{-3}.$$

De la relación existente entre K_c y K_p se obtiene el valor de ésta:

$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n} \Rightarrow K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, y como $\Delta n = 2 - 2 = 0$, resulta que el valor de K_p es el mismo que el de K_c , pues $(R \cdot T)^0 = 1$.

b) conocidos los moles de cada especie en el equilibrio, llevandolas a la ecuación de los gases ideales después de despejar la presión, sustituyendo valores y operando, se obtiene el valor de cada una de las presiones parciales.

$$P(N_2) = \frac{n(N_2) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1,94 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 2.300 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 36,59 \text{ atm};$$

$$P(O_2) = \frac{n(O_2) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,97 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 2.300 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 18,3 \text{ atm};$$

$$P(NO) = \frac{n(NO) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,12 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 2.300 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 2,26 \text{ atm}.$$

La presión total, procediendo de igual forma pero para la suma de moles en el equilibrio, se tiene el valor: $P_t = \frac{n_t \cdot R \cdot T}{V} = \frac{3,03 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 2.300 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 57,14 \text{ atm};$

Resultado: a) $K_c = K_p = 7,65 \cdot 10^{-3}$; b) $P_{(N_2)} = 36,59 \text{ atm}$; $P_{(O_2)} = 18,3 \text{ atm}$; $P_{(NO)} = 2,26 \text{ atm}$.

PROBLEMA 3.- A 25 °C, la constante de acidez del ácido láctico, $C_3H_6O_3$, que se emplea como suavizante en cosmética, vale $1,40 \cdot 10^{-4}$; y la del ácido benzoico, $C_7H_6O_2$, utilizado como conservante en bebidas refrescante, tiene un valor de $6,0 \cdot 10^{-5}$.

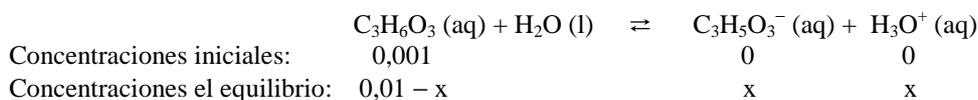
a) ¿Cuál es el pH de una disolución 0,01 M de ácido láctico?

b) ¿Qué concentración de ácido benzoico debe tener una disolución para que su pH sea el mismo que el de la disolución del apartado anterior (a)?

Nota: se considera que ambos ácidos son monopróticos.

Solución:

a) Si x es la concentración del ácido láctico que se disocian, la concentración de cada especie al inicio y en el equilibrio son:

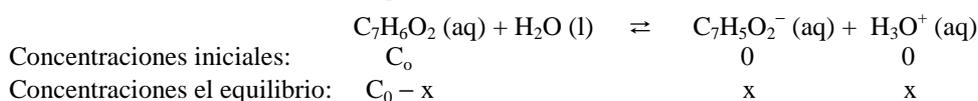


Sustituyendo estas concentraciones en la constante de acidez del ácido:

$$K_a = \frac{[C_3H_5O_3^-] \cdot [H_3O^+]}{[C_3H_6O_3]} \Rightarrow 1,4 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{0,01 - x} \Rightarrow x^2 + 1,4 \cdot 10^{-4} x - 1,4 \cdot 10^{-6} = 0, \text{ que}$$

resuelta produce el valor $x = 1,11 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, al que corresponde un $\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log 1,11 \cdot 10^{-3} = 3 - 0,045 = 2,96$.

b) Procediendo de la misma forma para el ácido benzoico se tiene:



Como el pH de la disolución de ácido benzoico ha de ser el mismo que el de la disolución de ácido láctico, la concentración de protones es: $[H_3O^+] = 1,11 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, y sustituyendo valores en la constante de acidez del ácido resulta:

$$K_a = \frac{[C_7H_5O_2^-] \cdot [H_3O^+]}{[C_7H_6O_2]} \Rightarrow 6 \cdot 10^{-5} = \frac{(1,11 \cdot 10^{-3})^2}{C_o - 1,11 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow C_o = \frac{(1,11 \cdot 10^{-3})^2 + 6 \cdot 10^{-5} \cdot 1,11 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{-5}} = 0,0217 \text{ M}.$$

Resultado: a) $\text{pH} = 2,96$; b) $[C_7H_6O_2] = 0,0217 \text{ M}$.

PROBLEMA 4.- En una disolución acuosa de ácido sulfúrico, el permanganato de potasio, $KMnO_4$, reacciona con el sulfato de hierro (II), $FeSO_4$, de acuerdo con la ecuación química (no ajustada):



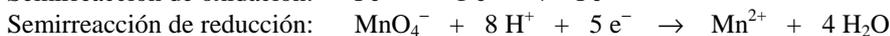
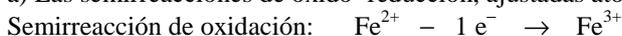
a) Escribe la semirreacción de oxidación y la de reducción. Ajusta la reacción química en forma molecular.

b) Se mezclan 100 ml de una disolución 0,1 M de KMnO_4 y 250 mL de una disolución 0,1 M de FeSO_4 en medio ácido sulfúrico obteniéndose 4,615 g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Determina el rendimiento de la reacción.

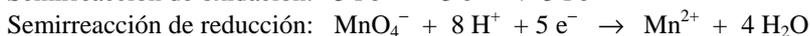
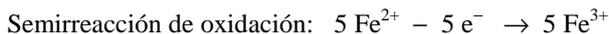
DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{S}) = 32 \text{ u}$; $A_r(\text{K}) = 39 \text{ u}$; $A_r(\text{Mn}) = 55 \text{ u}$; $A_r(\text{Fe}) = 55,8 \text{ u}$.

Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción, ajustadas atómica y electrónicamente son:



Sumando ambas semirreacciones, después de multiplicar la primera por 5, se eliminan los electrones ganados y perdidos por el permanganato y el catión Fe (II), quedando la ecuación iónica ajustada:



estos coeficientes a la ecuación molecular, completando con K_2SO_4 , queda esta ajustada:



b) Los moles de cada uno de los reactivos que se mezclan son:

$$n(\text{KMnO}_4) = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,01 \text{ moles};$$

$$n'(\text{FeSO}_4) = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,250 \text{ L} = 0,025 \text{ moles}.$$

Como la estequiometría de la reacción indica que 2 moles de permanganato reaccionan con 10 moles de sulfato de hierro (II), ello pone de manifiesto que el permanganato es el reactivo en exceso, o el sulfato ferroso el reactivo limitante. Los 0,025 moles de FeSO_4 producen 0,0125 moles de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, a

los que corresponden la masa: $0,0125 \text{ moles } \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \frac{400 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 5 \text{ g}$. Luego, siendo el rendimiento de la

reacción, expresado en tanto por ciento, es: $\% = \frac{\text{gramos reales}}{\text{gramos teóricos}} \cdot 100 = \frac{4,615 \text{ g}}{5 \text{ g}} \cdot 100 = 92,3 \%$.

Resultado: b) Rendimiento = 92,3 %.

CUESTIÓN 3.- En un reactor químico tiene lugar, a 800 °C, la siguiente reacción química:



Responde razonadamente a las siguientes cuestiones:

a) Inicialmente, en el recipiente se introducen 1 mol de CO y 1 mol de H_2 , manteniendo el volumen y la temperatura constantes. La presión total del recipiente, una vez se alcanza el equilibrio, ¿será mayor, igual o menor que la inicial?

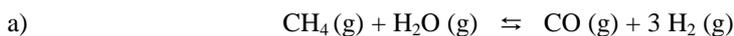
Una vez alcanzado el equilibrio:

b) Si se quiere que aumente la cantidad de H_2 , ¿habrá que aumentar o disminuir la temperatura?

c) Si se quiere que disminuya la cantidad de CO, ¿habrá que disminuir o aumentar el volumen?

d) Si inyectamos 1 mol de CO, manteniendo constantes el volumen y la temperatura, la cantidad de CH_4 aumentará y la cantidad de H_2O disminuirá. ¿Verdadero o falso?

Solución:



Moles en el equilibrio:

$$\text{Los moles totales de las distintas especies en el equilibrio son:}$$

$$n_t = 2x + 1 - x + 1 - 3x = 2x + 2 - 4x = 2 - 2x = 2(1 - x).$$

Siendo P_i la presión total inicial debida a los 2 moles de gases, es mayor que la presión final P_f debido a que $2 \cdot (1 - x)$ es menor que 2, es decir, $2 \cdot (1-x) < 2$, o lo que es lo mismo, $n_i > n_{\text{eq}}$.

b) Al elevar la temperatura, se suministra calor al sistema, evolucionando el equilibrio en el sentido en el que se produce absorción de calor, es decir, hacia el sentido endotérmico de la reacción, hacia la derecha, lo que provoca un incremento de la concentración de hidrógeno, H_2 (g).

c) Una disminución del volumen del reactor produce una disminución del número de moles del sistema, es decir, provoca un descenso en la cantidad de materia, y ello lo resuelve el sistema desplazando el equilibrio en el sentido en el que aparece un menor número de moles, hacia la izquierda. Esta disminución del volumen del reactor se produce por un aumento de la presión del sistema.

d) La adición de 1 mol de CO incrementa su concentración, por lo que el sistema lo hace reaccionar con el hidrógeno para producir los reactivos metano y agua. Luego, es evidente que la parte de la pregunta referente al agua no se cumple o lo que es lo mismo, es falsa.

Resultado: a) $P_{t\text{ final}}$ es menor que la $P_{t\text{ inicial}}$.

CUESTIÓN 4. Justifica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

a) El pH de la sangre es de 7,4 y el de un vino 3,4. Por lo tanto, la concentración de protones en la sangre es 10000 veces menor que en el vino.

b) El pH de una disolución acuosa de $NaNO_3$ es ácido.

c) En el equilibrio: HCO_3^- (ac) + H_2O (l) \rightleftharpoons CO_3^{2-} (ac) + H_3O^+ (ac), la especie HCO_3^- actúa como base de Brønsted-Lowry.

d) Una disolución acuosa de KF tiene un pH neutro.

DATO: K_a (HF) = $6,3 \cdot 10^{-4}$.

Solución:

a) Falsa. Si el pH de la sangre es 7,4, ello pone de manifiesto que la concentración de protones en ella es $[H^+] = 10^{-7,4} = 10^{0,6} \cdot 10^{-8} = 3,98 \cdot 10^{-8}$ M, mientras que su concentración en el vino es $[H^+] = 10^{-3,4} = 10^{0,6} \cdot 10^{-4} = 3,98 \cdot 10^{-4}$ M, mucho más alta que la de la sangre y no al revés como se ha expuesto.

b) Falsa. La sal fuerte nitrato de sodio, en disolución se encuentra totalmente ionizada, y sus iones, Na^+ y NO_3^- , ácido y base conjugados muy débiles de la base NaOH y ácido HNO_3 , muy fuertes, no reaccionan con el agua, es decir, no sufren hidrólisis y, es por ello que el pH de la disolución es neutro.

c) Falso. La especie HCO_3^- actúa en el equilibrio propuesto como ácido de Brønsted-Lowry al ceder un protón al agua y convertirla en el catión oxonio, H_3O^+ .

d) Falsa. La sal fuerte KF se encuentra en disolución acuosa totalmente ionizada, y al ser el anión F^- la base conjugada relativamente fuerte del ácido débil HF, sufre hidrólisis provocando el equilibrio:

F^- (ac) + H_2O (l) \rightleftharpoons HF (ac) + OH^- (ac), en el que aparece un incremento de la concentración de iones hidróxidos, OH^- , responsable de proporcionar a la disolución un pH > 7, lo que da un carácter básico a la disolución. Por el contrario, el catión Na^+ , ácido conjugado extremadamente débil de la base muy fuerte NaOH, no sufre hidrólisis.

CUESTIÓN 5. Teniendo en cuenta los valores de los potenciales estándar de reducción, responde razonadamente:

a) Predecir si tendrá lugar alguna reacción cuando se mezcla una disolución 1 M de $AgNO_3$ con otra disolución 1 M de $Fe(NO_3)_2$.

b) Predecir si, en condiciones estándar, se lleva a cabo la siguiente reacción:



c) Justifica si el cobre metálico se disuelve o no en una disolución de HCl 1 M.

d) El cobre metálico se disuelve en HNO_3 1 M. Justifica por qué ocurre esto.

DATOS: Potenciales estándar de reducción, E° (V): $Fe^{2+}/Fe = -0,44$; $H^+/H_2 = 0,00$; $Cu^{2+}/Cu = +0,34$; $Fe^{3+}/Fe^{2+} = +0,77$; $Ag^+/Ag = +0,80$; $NO_3^-/NO_2 = +0,96$.

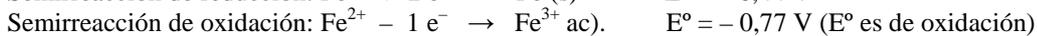
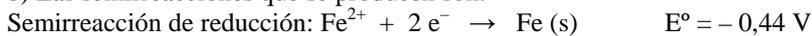
Solución:

a) Las reacciones de oxido-reducción que pueden producirse son:



El signo del potencial estándar cambia en las semirreacciones de oxidación. Si es positivo se pone como negativo y si es negativo se sustituye por positivo.

b) Las semirreacciones que se producen son:

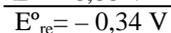
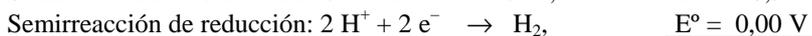
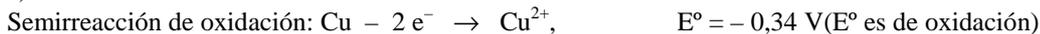


Multiplicando la semirreacción de oxidación por 2 se igualan los electrones intercambiados, y al sumarlas se eliminan y se obtiene la ecuación iónica ajustada:



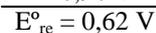
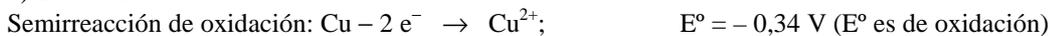
Al ser el potencial de la reacción negativo, es decir, $E^\circ_{\text{reacción}} < 0$, la reacción no se produce.

c) Las semirreacciones de oxido-reducción son:



El cobre metálico no se disuelve en HCl, por ser $E^\circ_{\text{reacción}} < 0$.

d) Las semirreacciones de oxido-reducción son:



El cobre metálico se disuelve en HNO_3 al ser $E^\circ_{\text{reacción}} > 0$.