

CUESTIÓN 2.- a) En un experimento de catálisis con el proceso: $N_2(g) + 3 H_2(g) \leftrightarrow 2 NH_3(g)$ se midió la velocidad de la reacción, obteniendo como resultado: $\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$. Escribe la

velocidad de reacción expresada en términos de cada uno de los reactivos.

b) Los siguientes datos corresponden a cuatro reacciones químicas de tipo general:

$A(g) + B(g) \rightarrow C(g) + D(g)$.

	$E_a \text{ (KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G \text{ (KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H \text{ (KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Reacción 1	1,0	- 2,0	0,20
Reacción 2	0,5	5,0	- 0,80
Reacción 3	0,7	0,70	0,60
Reacción 4	1,5	- 0,50	- 0,30

Indica, justificando la respuesta razonadamente: I) Cuál de ellas es la más rápida

II) Cuales de estas reacciones son espontáneas.

III) Que valores de la tabla se pueden modificar mediante la acción de un catalizador.

Solución:

a) La velocidad de reacción respecto de cada reactivo es:

$$v_1 = -\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t}; \quad v_2 = -\frac{\Delta[H_2]}{3 \cdot \Delta t}; \quad v_3 = \frac{\Delta[NH_3]}{2 \cdot \Delta t}.$$

b) I) La reacción más rápida es la que tiene una mayor velocidad de reacción, y ello se determina

por el valor de la energía de activación según aparece en la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$. Si la energía de activación es pequeña, aumenta la constante de velocidad k y se incrementa el valor de la velocidad de reacción. De los datos de la tabla se deduce que la reacción más rápida es la 2.

II) Una reacción es espontánea cuando el valor de su energía libre es inferior a cero, es decir, cuando $\Delta G < 0$. De los datos se deduce que las reacciones espontáneas son la 1 y la 4.

III) Un catalizador, si es positivo, incrementa la velocidad de reacción al disminuir la energía de activación del proceso. Luego, los únicos valores de la tabla que pueden ser modificados por la acción de un catalizador son los correspondientes a la energía de activación, E_a .

PROBLEMA 1.- a) Escribe las fórmulas de las bases conjugadas de los siguientes ácidos y escribe la expresión correspondiente a cada equilibrio ácido-base:

I) HCN; II) $H_2PO_4^-$; III) $(CH_3)NH_3^+$; IV) C_2H_5OH ; V) HNO_3 .

b) Determina la concentración que debe tener una disolución acuosa de ácido acético para que el pH de la misma sea 3,46.

DATOS: $K_a(CH_3COOH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Solución:

a) Las bases conjugadas de los ácidos que se proponen, con sus reacciones de equilibrio ácido-base correspondientes son:

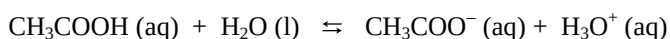
1) $CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$; 2) $HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^-$;

3) $(CH_3)NH_2 + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)NH_3^+ + OH^-$; 4) $C_2H_5OH + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5O^- + H_3O^+$;

5) $NO_3^- + H_2O \rightleftharpoons HNO_3 + OH^-$.

b) Por ser el pH de la disolución 3,46, la concentración de iones hidronio, H_3O^+ , y acetato, CH_3COO^- , son iguales a 10^{-pH} , es decir, $[H_3O^+] = [CH_3COO^-] = 10^{-3,46} = 10^{0,54} \cdot 10^{-4} = 3,47 \cdot 10^{-4}$.

Siendo Ca la concentración inicial de ácido acético, la concentración de las distintas especies en el equilibrio son:



Concentraciones en equilibrio: Ca - $3,47 \cdot 10^{-4}$ $3,47 \cdot 10^{-4}$ $3,47 \cdot 10^{-4}$

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

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(3,47 \cdot 10^{-4})^2}{Ca - 3,47 \cdot 10^{-4}} \Rightarrow Ca = \frac{3,47^2 \cdot 10^{-8} + 6,25 \cdot 10^{-9}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,007 \text{ M}.$$

Resultado: a) $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,007 \text{ M}$.

PROBLEMA 2.- Se somete a electrólisis cloruro de cinc fundido haciendo pasar una corriente de 3,00 A durante cierto tiempo hasta que se depositan 24,5 g de cinc metálico.

a) Escribe y ajusta las reacciones que tienen lugar en el cátodo y en el ánodo.

b) Calcula el tiempo necesario para realizar el proceso.

c) Determina el volumen de gas liberado durante la electrólisis, medido a una temperatura de 75 °C y a una presión de 650 mm Hg.

DATOS: $A_r(\text{Zn}) = 65,39 \text{ u}$; $F = 96.485 \text{ C} \cdot (\text{mol electrones})^{-1}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen en los electrodos son:

Cátodo: Semirreacción de reducción: $\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$

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

b) A partir de la ecuación deducida de las leyes de Faraday, se obtiene el tiempo que se necesita para depositar en el cátodo la masa de cinc indicada.

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \Rightarrow t = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot I} = \frac{24,5 \text{ g} \cdot 2 \cdot 96.485 \text{ A} \cdot \text{s}}{65,39 \text{ g} \cdot 3,00 \text{ A}} = 24.100,35 \text{ s} = 6,69 \text{ horas.}$$

c) Operando de igual forma que en el apartado anterior, pero despejando la masa, se determina el volumen de cloro que se desprende.

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{71 \text{ g} \cdot 3,00 \text{ A} \cdot 24.100,35 \text{ s}}{2 \cdot 96.485 \text{ A} \cdot \text{s}} = 26,6 \text{ g, a los que corresponden los moles:}$$

$$26,6 \text{ g Cl}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{71 \text{ g Cl}_2} = 0,37 \text{ moles, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales}$$

después de despejar el volumen y operando, se tiene:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,37 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 348 \text{ K}}{650 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} = 12,34 \text{ L.}$$

Resultado: b) $t = 6.69 \text{ horas}$; c) $V = 12,34 \text{ L}$.

CUESTIÓN 5.- Razona sobre la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

a) En la valoración de ácido acético con hidróxido de sodio, en el punto de equivalencia el pH es básico.

b) El pH de una disolución de bromuro de amonio es mayor que 7.

c) Si el pH de una disolución de un ácido monoprótico fuerte es 2,17, la concentración del ácido está comprendida entre 0,001 y 0,0001 M.

d) La constante de hidrólisis de una sal formada en la reacción de un ácido débil con una base fuerte es $\frac{K_w}{K_a}$.

e) Una disolución 0,5 M de nitrato de potasio tiene un pH más bajo que una de acetato de sodio de la misma concentración.

Solución:

a) Verdadera. En el punto de equivalencia, la sal, acetato de sodio, se encuentra totalmente ionizada, y el anión acetato, CH_3COO^- , base conjugada relativamente fuerte del ácido débil acético, CH_3COOH , sufre hidrólisis según la ecuación: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$, y la aparición de los iones hidróxidos proporcionan a disolución un pH básico, superior a 7.

b) Falsa. El catión amonio, NH_4^+ , es el ácido conjugado relativamente fuerte de la base NH_3 y sufre hidrólisis, mientras que el anión bromuro, Br^- , es la base conjugada muy débil del ácido fuerte HBr , que no sufre hidrólisis. La ecuación de hidrólisis del ácido NH_4^+ es: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$, siendo la formación de los iones oxonios los responsables del carácter ácido de la disolución. El pH de la disolución es inferior a 7.

c) Verdadera. Si el pH es 2,17, la concentración de los iones oxonios, es también la del ácido por encontrarse totalmente ionizado. La concentración de ambas especies es:

$$[H_3O^+] = [\text{ácido}] = 10^{-pH} = 10^{-2,17} = 10^{0,83} \cdot 10^{-3} = 6,76 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

d) Verdadera. Sea un ácido débil HA. Su anión, A^- , es la base conjugada relativamente fuerte que sufre hidrólisis según la ecuación: $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$, siendo la constante de hidrólisis del equilibrio: $K_h = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]}$, y multiplicando por H_3O^+ el numerador y denominador de la fracción se

$$\text{tiene: } K_h = \frac{[HA] \cdot [OH^-] \cdot [H_3O^+]}{[A^-] \cdot [H_3O^+]} = \frac{[OH^-] \cdot [H_3O^+]}{[A^-] \cdot \frac{[H_3O^+]}{[HA]}} \Rightarrow K_h = \frac{K_w}{K_a}.$$

e) Verdadera. El nitrato de potasio es una sal de ácido fuerte y base fuerte, y sus iones son un ácido y una base conjugada muy débiles que no sufren hidrólisis, por lo que el pH de su disolución es el del agua, 7.

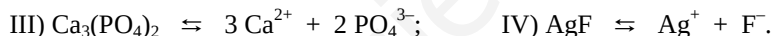
Por el contrario, el acetato de sodio es una sal de un ácido débil y una base fuerte, por lo que, sólo en anión acetato, base conjugada relativamente fuerte do ácido acético, débil, sufre hidrólisis con formación de iones hidróxidos, según aparece en el apartado a), siendo el pH de la disolución básico, es decir, superior a 7.

CUESTIÓN 6.- Para cada una de las siguientes especies: I) $PbCl_2$; II) $Al(OH)_3$; III) $Ca_3(PO_4)_2$ IV) AgF .

- Escribe la ecuación correspondiente al equilibrio de su disolución en agua.
- Escribe la relación entre su constante de equilibrio, K_{ps} , y las concentraciones de los iones presentes en disolución.
- Escribe la expresión que relaciona su constante de equilibrio, K_{ps} , con su solubilidad en agua.
- Indica de manera razonada cómo afectará a la solubilidad del hidróxido de aluminio en agua la adición de una pequeña cantidad de hidróxido de sodio a una disolución saturada de la primera.

Solución:

a) La ecuación correspondiente al equilibrio químico de las sustancias propuestas es:



b) La constante del producto de solubilidad de cada disolución en equilibrio es:

$$K_{ps}(PbCl_2) = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2; \quad K_{ps}[Al(OH)_3] = [Al^{3+}] \cdot [OH^-]^3;$$

$$K_{ps}[Ca_3(PO_4)_2] = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2; \quad K_{ps}(AgF) = [Ag^+] \cdot [F^-].$$

c) De los equilibrios de solubilidad se deduce, que si la solubilidad de una sal es S moles $\cdot L^{-1}$, la solubilidad de sus iones en disolución es la misma multiplicada por el coeficiente que lo acompaña en la disolución, es decir, si la solubilidad de $PbCl_2$ es S , la de los iones Pb^{2+} es S y la de los iones Cl^- es $2 \cdot S$.

$$\text{Luego: } K_{ps}(PbCl_2) = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3;$$

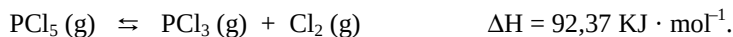
$$K_{ps}[Al(OH)_3] = S \cdot (3 \cdot S)^3 = 9 \cdot S^4;$$

$$K_{ps}[Ca_3(PO_4)_2] = (3 \cdot S)^3 \cdot (2 \cdot S)^2 = 36 \cdot S^5;$$

$$K_{ps}(AgF) = S \cdot S = S^2.$$

d) Aumentar el pH de la disolución añadiendo NaOH, significa que aumenta la concentración de iones OH^- en la disolución. Ello provoca que el equilibrio, para mantener constante el producto de solubilidad, se desplazar hacia la izquierda haciendo reaccionar los iones Al^{3+} con los iones OH^- , para producir el hidróxido de aluminio, $Al(OH)_3$. Luego, la adición de NaOH provoca un descenso de la solubilidad de la sal.

PROBLEMA 3.- a) Explica el efecto que tienen los siguientes cambios sobre el equilibrio:



- Un aumento de la temperatura.
- Un aumento de la presión.
- Un aumento de la concentración de dicloro.
- La presencia de un catalizador.

b) Una cierta cantidad de $PCl_5(g)$ se calentó a $250^\circ C$ en un recipiente de 12 L, alcanzándose el equilibrio anterior. Determina el valor de K_p para el mismo a $250^\circ C$ sabiendo que en el equilibrio el recipiente contiene 0,21 moles de $PCl_5(g)$, 0,32 moles de $PCl_3(g)$ y 0,32 moles de $Cl_2(g)$.

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

Solución:

a) I) Al elevar la temperatura el equilibrio evoluciona en el sentido en el que se produce absorción de calor, es decir, hacia el sentido endotérmico de la reacción. Por tratarse de una reacción endotérmica, un aumento de la temperatura provoca un aumento de la concentración de CO.

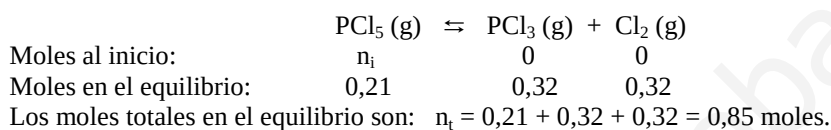
Una elevación de la temperatura implica un suministro de calor, y por ser la reacción endotérmica, el sistema absorbe el calor suministrado y desplaza el equilibrio, hasta alcanzarlo de nuevo, en el sentido endotérmico.

II) Un aumento de la presión provoca una disminución del volumen del reactor, por lo que, debido a la disminución de capacidad producido, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se produce una disminución del número de moles, es decir, en el sentido en el que aparece menor cantidad de materia,

III) La introducción de H₂ aumenta su concentración, y la reacción recupera el equilibrio haciendo reaccionar H₂ y CO para formar agua, es decir, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, provocando una disminución de la concentración de CO.

IV) El incremento de concentración del catalizador no provoca desplazamiento alguno en el equilibrio de la reacción, pues al actuar el catalizador sólo sobre la energía de activación de la reacción, lo que provoca es un aumento de las velocidades de reacción directa e inversa y hace que se alcance antes el equilibrio.

b) Los moles en el equilibrio de las distintas sustancias son:



La presión total en el interior del reactor es:

$$p = \frac{n_t \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,85 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 523 \text{ K}}{12 \text{ L}} = 3,04 \text{ atm.}$$

Las fracciones molares de cada especie es: $\chi_{(\text{PCl}_5)} = \frac{0,21}{0,85} = 0,25$; $\chi_{(\text{PCl}_3)} = \chi_{(\text{Cl}_2)} = \frac{0,32}{0,85} = 0,38$

La presión parcial de cada especie en el equilibrio es:

$$P_p(\text{PCl}_5) = \chi_{(\text{PCl}_5)} \cdot P_t = 0,25 \cdot 3,04 = 0,76 \text{ atm;}$$

$$P_p(\text{PCl}_3) = P_p(\text{Cl}_2) = \chi_{(\text{PCl}_3)} \text{ o } \chi_{(\text{Cl}_2)} \cdot P_t = 0,38 \cdot 3,04 = 1,155 \text{ atm.}$$

Llevando estos valores a la constante de equilibrio K_p y operando se obtiene su valor:

$$K_p = \frac{P_p(\text{PCl}_3) \cdot P_p(\text{Cl}_2)}{P_p(\text{PCl}_5)} = \frac{1,155 \cdot 1,155}{0,76} = 1,76.$$

Resultado: b) $K_p = 1,76$.

CUESTIÓN 7.- Escribe los productos de cada una de las siguientes reacciones orgánicas y clasifícalas según el tipo de reacción del que se trata.

- a) $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{C—CH}_3 + 2 \text{ HCl} \rightarrow$
- b) $(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}_2\text{Br} + \text{NaCN} \rightarrow$
- c) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH=CH}_2 + 9 \text{ O}_2 \rightarrow$
- d) $\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{Cl} + \text{KOH} \rightarrow$
- e) $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow$

Solución:

- a) $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{C—CH}_3 + 2 \text{ HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CCl}_2\text{—CH}_3$ Reacción de adición al triple enlace.
- b) $(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}_2\text{Br} + \text{NaCN} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}_2\text{CN}$ Reacción de sustitución.
- c) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH=CH}_2 + 9 \text{ O}_2 \rightarrow 6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$ Reacción de combustión.
- d) $\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{Cl} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{OH}$ Reacción de sustitución.
- e) $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ Reacción de adición a un doble enlace.