

Química: Cuestiones y problemas resueltos de Selectividad

Juan P. Campillo Nicolás

17 de septiembre de 2016

Capítulo 1

Enunciados de los ejercicios

Estequiometría

- 1.- Una muestra pura de 1,35 g de calcio metálico se convierte cuantitativamente en 1,88 g de CaO, también puro. Suponiendo que el peso atómico del oxígeno es 16,0 g/mol, calcule, a partir de los datos del problema, el peso atómico del calcio.
- 2.- ¿Cuál es la molaridad y la molalidad de una disolución de etanol en agua, si la fracción molar del etanol es 0.05 ? Suponga que la densidad de la disolución es 0,977 g/ml. Pesos atómicos : C 12,0 ; O 16,0 ; H 1,0 g/mol.
- 3.- Suponga la combustión de 12 Kg de gas butano, C_4H_{10}
 - a.- Calcule la masa de agua formada.
 - b.- Calcule el volumen de CO_2 , medido a 0,8 atm y 20° C.
 - c.- Calcule el volumen de aire necesario para la combustión, medido en condiciones normales (suponga el 21 % en volumen de O_2 en el aire).
 - d.- Se desea recoger el CO_2 generado en una disolución de NaOH, por formación de carbonato sódico. ¿Qué cantidad de NaOH se necesitará?
- 4.- Una mezcla de los óxidos CuO y Cu_2O , con un peso total de 1 gramo, fue reducida cuantitativamente a 0,839 g de cobre metálico. Calcule el porcentaje de CuO en la mezcla. Pesos atómicos: O 16,0 ; Cu 63,5 g/mol.
- 5.- Calcule la molaridad de una disolución preparada mezclando 50 ml de H_2SO_4 0,136 M con:
 - a.- 70 ml de H_2O
 - b.- 90 ml de H_2SO_4 0.068 M.
- 6.- El ácido fluorhídrico concentrado, HF, tiene habitualmente una concentración del 49% en masa y su densidad relativa es 1,17 g/ml.
 - a.- ¿Cuál es la molaridad de la disolución?.

- b.- ¿Cuál es la molaridad de la disolución que resulta de mezclar 500 ml de este ácido con 1 l de ácido fluorhídrico 2 M?

Masas atómicas: F = 19; H = 1

- 7.- Por combustión de 1.17 g de un hidrocarburo se obtienen 3.96 g de CO_2 y 0.81 g de H_2O . El calor de combustión en condiciones normales es de 49.04 kJ/mol. Se determinó experimentalmente que la masa molecular del hidrocarburo es 78 g. Calcule la fórmula empírica y la molecular. Masas atómicas: C = 12; H = 1; O = 16
- 8.- Se prepara una disolución mezclando 54.9 g de hidróxido de potasio con 500 g de H_2O líquida hasta obtener una disolución de densidad 1.09 g/cm³. Suponga que los volúmenes son aditivos.
- a.- Calcule la molaridad del hidróxido de potasio.
- b.- Calcule el volumen de disolución de hidróxido de potasio necesario para preparar 500 ml de disolución 0.1 M.
- c.- Calcule la molaridad de una disolución preparada mezclando 50 ml de la disolución del apartado a) con 40 ml de KOH 0.82 M y llevando finalmente a 100 ml con agua.

Masas atómicas: K = 39,1; O = 16; H = 1

- 9.- Un compuesto contiene 85.7% de carbono y 14.3% de hidrógeno y la masa de la molécula del mismo es 42. Calcule la fórmula del compuesto sabiendo que la masa atómica del carbono es 12 y la del hidrógeno, 1
- 10.- La combustión completa de 2 g de un hidrocarburo saturado de cadena abierta conduce a 9,11 g de productos.
- a.- Calcule la fórmula del compuesto.
- b.- Suponga que todo el dióxido de carbono formado se recoge en agua formándose ácido carbónico. Calcule el volumen de disolución 0,5 M de NaOH que hay que añadir para provocar la neutralización completa hasta carbonato.

Masas atómicas: C = 12; O = 16; H = 1

- 11.- ¿Cuál es la fracción molar de un soluto en disolución acuosa 0,5 molal?
- 12.- Una muestra de 0,322 g de un vapor orgánico a 100 °C y 0,974 atm, ocupa un volumen de 62,7 ml. Un análisis de dicho vapor da una composición elemental de C = 65,43 %, O = 29,16 % e H = 5,5 %. ¿Cuál es su fórmula molecular? Masas atómicas: C = 12; O = 16; H = 1
- 13.- Calcule el volumen de agua que hay que añadir a 100 ml de ácido sulfúrico al 26 % en peso y de densidad 1,19 g·m⁻¹ para obtener una disolución 3 N. Masas atómicas: S = 32; O = 16; H = 1

- 14.- Un compuesto orgánico está formado únicamente por carbono, hidrógeno y azufre.
- Determine su fórmula empírica si cuando se queman 3 g del mismo se obtienen 6,00 g de CO_2 y 2,46 g de H_2O .
 - Establezca su fórmula molecular si cuando se vaporizan 1,5 g de dicho compuesto, ocupan un volumen de 1,13 l, medidos a 120°C y 0,485 atm.
Masas atómicas: C = 12; O = 16; S = 32 $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

15.- Calcule la masa de NaOH del 93 % de pureza necesaria para preparar 250 ml de una disolución 0,2 M. Masas atómicas: Na = 23; O = 16

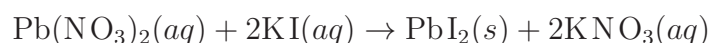
- 16.- El ácido ascórbico contiene sólo C, H y O. En la combustión de 1,176 g de dicho ácido se desprenden 1,763 g de CO_2 y 0,483 g de H_2O . Calcule:
- La composición centesimal del ácido ascórbico.
 - Su fórmula empírica.

Masas atómicas: C = 12,0; O = 16,0; H = 1,0

17.- Calcule el volumen de HCl del 36 % en peso y densidad $1,18 \text{ g/cm}^3$ necesarios para preparar 250 mL de una disolución 0,5 M en dicho ácido. Masas atómicas: Cl = 35,5; H = 1,0

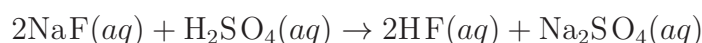
18.- Un compuesto orgánico está formado por carbono, hidrógeno y oxígeno. 1,0 g ocupa 1,0 L a 333 mm de Hg y 200°C . Por combustión del 10 g del compuesto se obtienen 0,455 moles de CO_2 y 0,455 moles de agua. Calcule la fórmula empírica y molecular del compuesto. $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

19.- Se añaden 150 mg de KI a 20 mL de una disolución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,02 M. La reacción que tiene lugar es:



Calcule:

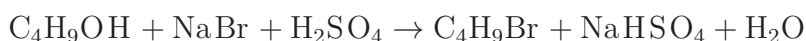
- La masa de PbI_2 y de KNO_3 formada.
 - La masa que sobra del reactivo que se encuentra en exceso.
 - Los mL de disolución 0,02 M de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ necesarios para obtener 300 mg de PbI_2 si el rendimiento de la reacción fuese del 90 %.
- 20.- Calcule la masa de hidróxido de sodio del 80 % de riqueza necesaria para preparar 250 mL de una disolución 0,25 M en NaOH.
- 21.- El fluoruro de sodio reacciona con ácido sulfúrico según:



Calcule:

- a.- El volumen de ácido del 96 % de riqueza y densidad $1,80 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$ necesario para atacar 250 g de un fluoruro cuya riqueza es del 90 %.
- b.- La concentración del H_2SO_4 en términos de g/L y M.
- c.- La masa de Na_2SO_4 formada si el rendimiento de la reacción es del 85 %

22.- La reacción de 15,0 g de $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, 26,0 g de NaBr y 125 mL de H_2SO_4 2 M origina 21 g de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$, según la reacción:



Calcule:

- a.- La masa de reactivo o reactivos que se encuentran en exceso.
 - b.- El rendimiento de la reacción.
 - c.- La masa de NaHSO_4 formada.
- 23.- Cuando se queman 0,436 g de un compuesto orgánico gaseoso que contiene C, H y O, se obtienen 0,958 g de CO_2 y 0,522 g de H_2O . Calcule:
- a.- La fórmula empírica del compuesto.
 - b.- La fórmula molecular, si la densidad de dicho compuesto gaseoso, medida en condiciones normales es 2,679 g/L.
- 24.- Se ponen en contacto 5 g de Zn metálico con 250 mL de ácido sulfúrico 1,8 M, teniendo lugar la siguiente reacción: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$. Suponiendo que el rendimiento de la reacción es del 85 %, calcule:
- a.- La masa de ZnSO_4 formada.
 - b.- El volumen de hidrógeno que se obtiene, si se mide a 25°C y 745 mm de mercurio de presión.
- 25.- Sabiendo que la composición porcentual en peso de un compuesto orgánico es: 40 %, 6,67 % y 53,33 % para C, H y O, respectivamente, y que su masa molecular aproximada es de 180 g/mol, determine:
- a.- Su fórmula empírica.
 - b.- Su fórmula molecular.
- 26.- La combustión de 0,5 g del compuesto orgánico 2,2,3-trimetilbutano (C_7H_{16}) produjo 650 mL de CO_2 medidos a 0°C y 1 atm de presión.
- a.- Calcule el rendimiento de la reacción.
 - b.- Calcule el número de moléculas de C_7H_{16} contenidas en los 0,5 g del compuesto.

Datos: Masas atómicas: C = 12; H = 1. $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$

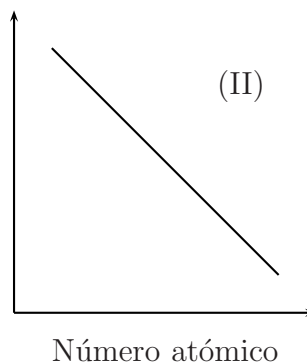
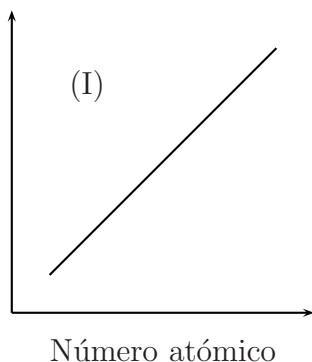
- 27.- Se prepara una disolución de HCl por dilución de 10 mL de una disolución comercial de HCl, de densidad igual a $1,15 \text{ g mL}^{-1}$ y riqueza del 30% en peso, con agua destilada hasta un volumen final de 1,5 L. Calcule para la disolución diluida de HCl:
- Su concentración molar.
 - Su pH.
- Datos: Masas atómicas: H = 1; Cl = 35,5.

El átomo y el sistema periódico

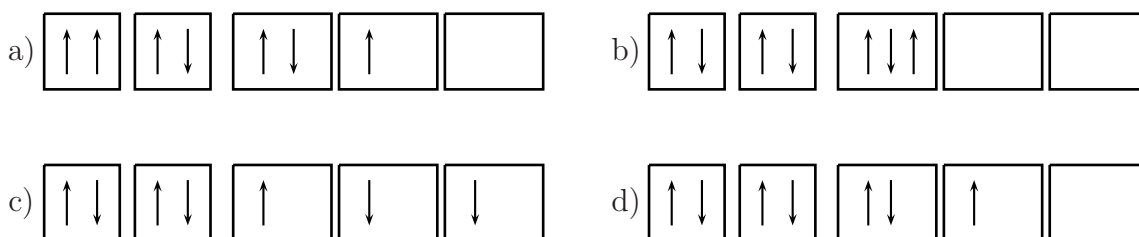
- La configuración electrónica de un elemento es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$
 - ¿Se trata de un metal o un no metal?
 - ¿A qué grupo y periodo de la tabla periódica pertenece y cuál es su símbolo?
 - Indique dos elementos que tengan mayor energía de ionización que él dentro de su grupo
 - Formule un compuesto iónico y otro covalente en los que intervenga este elemento.
- Defina el concepto de energía de ionización de un elemento.
 - Indique cómo cambia la primera energía de ionización de un elemento al bajar en su grupo de la Tabla Periódica.
 - Dados los elementos Cl, Ar y K, ordénelos de mayor a menor energía de ionización.
- Dado el elemento de $Z=22$ responda a las siguientes cuestiones:
 - Escriba su configuración electrónica.
 - Indique a qué grupo y periodo pertenece.
 - ¿Cuáles serán los iones más estables de este elemento?
- Enuncie los principios o reglas que controlan el llenado de los niveles de energía atómicos permitidos.
- Justifique los cambios que se producen en el radio atómico al avanzar dentro de un periodo y al aumentar en número atómico en un grupo. Relacione estos cambios con los que se producen en la energía de ionización al movernos de la misma forma.
- Escriba la configuración electrónica de los elementos cuyos números atómicos son $Z=30$ y $Z=35$, respectivamente.
 - Sitúelos en la tabla periódica (grupo y período), y razone qué tipo de enlace formarán consigo mismos y entre ellos.

- 7.- a.- Escriba las configuraciones electrónicas en el estado fundamental de N, Br, Fe y Fe^{2+} .
- b.- Si arrancamos un electrón a cada una de las siguientes especies: He, Li^+ y Be^{2+} , ¿la energía para realizar el proceso será la misma en los tres casos? Razone la respuesta.
- 8.- Comente los criterios que se han establecido para ordenar los electrones en los átomos dentro de cada nivel y subnivel energético.
- 9.- Obtenga la configuración electrónica de los elementos Sr ($Z = 38$); Ti ($Z = 22$); Al ($Z = 13$) y K ($Z = 34$).
- 10.- En cada una de las siguientes parejas de elementos químicos, indique cuál sería el más electronegativo: Cl y Ar; P y Bi; Sn y Sb; K y Ca; Na y Rb.
- 11.- Defina y comente la variación a lo largo de los grupos y periodos del Sistema Periódico de:
- a.- Primera energía de ionización.
- b.- Radio atómico.
- 12.- Desarrolle la estructura electrónica de K, Mn, Cu y Rb.
- 13.- Indique las estructuras electrónicas de los elementos de números atómicos 11, 12, 13 y 15. Comente la naturaleza de los enlaces que darían estos elementos con el de número atómico 17.
- 14.- Dados los iones Na^+ , O^{2-} , Mg^{2+} , F^- , N^{3-} y Al^{3+} , indique para cada uno de ellos:
- a.- El número de electrones
- b.- La carga nuclear.
- c.- Ordénelos por radio iónico.
- 15.- Responda razonadamente a:
- a.- ¿Los orbitales $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ tienen la misma energía?
- b.- ¿Por qué el número de orbitales d es 5?
- 16.- Observe las gráficas I y II de la figura adjunta. Señale la que represente mejor cada una de las variaciones periódicas que a continuación se mencionan:
- a.- Radio atómico en un periodo
- b.- Radio atómico en un grupo
- c.- Energía de ionización en un periodo
- d.- Energía de ionización en un grupo
- e.- Electronegatividad en un periodo

- f.- Electronegatividad en un grupo
 g.- Carácter metálico en un periodo
 h.- Carácter metálico en un grupo.



- 17.- Explique por qué las siguientes configuraciones electrónicas no son correctas para el átomo de nitrógeno.

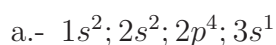


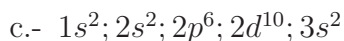
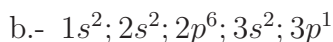
- 18.- Para dos elementos, A y B, con números atómicos 12 y 17, respectivamente, indique:

- a.- La configuración electrónica de cada uno de ellos.
 b.- El elemento de mayor energía de ionización (justifique la respuesta).
 c.- La fórmula del compuesto que se forma entre ambos elementos y el tipo de enlace que presentan al unirse (justifique la respuesta).

- 19.- a.- Escriba la configuración electrónica general de la capa de valencia de los elementos del grupo 16.
 b.- Defina energía de ionización y justifique qué elemento del grupo 16 presenta mayor valor de la misma.
 c.- Defina afinidad electrónica y justifique qué elemento del grupo 16 presenta mayor valor de la misma.

- 20.- Razone si las siguientes configuraciones electrónicas son posibles en estado fundamental o en un estado excitado:





21.- Escriba la configuración electrónica correspondiente al estado fundamental de:

- El elemento de número atómico 43.
- El cuarto gas noble.
- El elemento del tercer periodo con mayor radio atómico.
- El elemento del grupo 13 de mayor carácter metálico.

Indique en cada caso el símbolo y el nombre del elemento.

22.- Indique la configuración electrónica del estado fundamental y la posición en el sistema periódico del átomo ${}_{35}^{79}X$. Justifique, así mismo, el carácter metálico y el poder oxidante de dicho elemento.

23.- La configuración electrónica de un elemento A es $[\text{Kr}]5s^2$

- a.- Justifique si se trata de un metal o un no metal.
- b.- Escriba el conjunto de números cuánticos que describen a los electrones de su última capa.
- c.- Indique razonadamente un elemento que tenga menor energía de ionización que A.

24.- La configuración electrónica de un elemento X es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. Razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas, en este último caso transfórmela en una afirmación correcta:

- a.- X pertenece al grupo de los metales alcalinos.
- b.- Su valencia más probable será -1.
- c.- Si un electrón pasara del orbital 4s al 5s se emitiría energía luminosa que daría lugar a una línea en el espectro de emisión.

25.- Un átomo tiene 35 electrones, 35 protones y 45 neutrones y otro átomo posee 20 electrones, 20 protones y 20 neutrones.

- a.- Calcule el número atómico y másico de cada uno de ellos.
- b.- Justifique cual de los dos es más electronegativo.
- c.- Razone la valencia con la que pueden actuar.

26.- Para los elementos de número atómico 9, 10, 11, 12 y 13, justifique el elemento que:

- a.- Corresponde a un gas noble.
- b.- Es el más electronegativo.

- c.- Es un elemento alcalino.
- d.- Presenta valencia 3.

27.- Razone si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

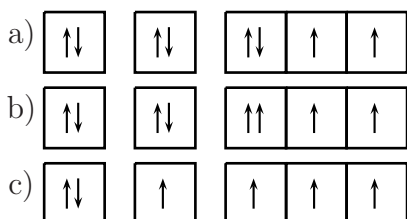
- a.- Ar y S^{2-} tienen la misma configuración electrónica.
- b.- Ar y S^{2-} tienen el mismo número de protones.
- c.- Ar tiene mayor energía de ionización que S.

28.- Escribir las configuraciones electrónicas e indicar el símbolo de los siguientes elementos:

- a.- El elemento del grupo 14 de mayor carácter metálico.
- b.- El elemento del tercer periodo de mayor radio atómico,

29.- Los siguientes diagramas muestran representaciones de configuraciones electrónicas de elementos.

- a.- ¿Cuál o cuáles son válidas y cuál o cuáles son incorrectas?
- b.- De las representaciones válidas, ¿cuál o cuáles representan un estado fundamental y cuál o cuáles un estado excitado? Razone las respuestas.



30.- Indique cuál es la configuración de la capa de valencia de los elementos del grupo 16 y explique cómo varía la afinidad electrónica en dicho grupo.

31.- Los elementos de número atómico 7 y 15 pertenecen al mismo grupo de la tabla periódica.

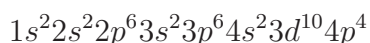
- a.- Identifique estos elementos.
- b.- Indique sus configuraciones electrónicas.
- c.- Justifique en función de su configuración electrónica que:
 - 1) El elemento de número atómico 7 actúe con valencia 3.
 - 2) El elemento de número atómico 15 actúe con valencias 3 y 5.

32.- Sabiendo que los átomos neutros X, Y y Z tienen las siguientes configuraciones: $X = 1s^2 2s^2 2p^1$; $Y = 1s^2 2s^2 2p^5$; $Z = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$.

- a.- Indique el grupo y el periodo en el que se encuentran.

- b.- Ordénelos razonadamente de menor a mayor electronegatividad.
c.- ¿Cuál es el de mayor energía de ionización?
- 33.- La configuración electrónica de un elemento es $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1$. Justificar si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:
- a.- Se trata de un elemento oxidante.
b.- Es más electronegativo que el cloro.
- 34.- Dadas las siguientes configuraciones electrónicas de dos elementos A: $[\text{Ne}]3s^2 3p^1$ y B: $[\text{Ne}]3s^2 3p^4$:
- a.- Defina electronegatividad y justifique qué elemento presenta mayor valor de la misma.
b.- Señale el carácter metálico o no metálico de cada elemento.
- 35.- Un elemento X tiene de número atómico 34.
- a.- Escriba la configuración electrónica del ion X^{2-} .
b.- Indique los números cuánticos de un electrón 4s.
- 36.- Para los elementos A y B, cuyos números atómicos respectivos son 16 y 37:
- a.- Escriba sus configuraciones electrónicas en su estado fundamental e indique el símbolo químico de cada uno de ellos.
b.- Indique el número de electrones de valencia, así como el número de oxidación más importante para cada uno de dichos elementos.
c.- ¿Qué tipo de enlace presentará el compuesto binario formado entre A y B?. Razone la respuesta.
- 37.- Los átomos neutros A, B y C tienen las siguientes configuraciones electrónicas: A: $[\text{Ar}] 4s^1$; B: $[\text{Ne}]3s^2 3p^1$; C: $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$.
- a.- Indique el grupo y el periodo en que se encuentra cada uno de ellos, así como sus respectivos símbolos químicos.
b.- Ordénelos razonadamente de mayor a menor energía de ionización
c.- Ordénelos razonadamente de menor a mayor electronegatividad.

- 38.- Un átomo del elemento A presenta la siguiente configuración electrónica:



Justifique razonadamente la veracidad o falsedad de la siguientes afirmaciones:

- a.- Dicho elemento se halla en estado fundamental de energía.
b.- El elemento pertenece al grupo de los halógenos.

- c.- $(4, 1, 2, -1/2)$ es un conjunto de números cuánticos posible para el electrón diferenciador de dicho átomo.
- d.- La energía de ionización de A es mayor que la del elemento B, que se encuentra justamente a la derecha de A en la Tabla Periódica.

39.- Indique razonadamente si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- a.- El ion Ca^{2+} presenta un radio menor que el átomo de calcio.
- b.- Los átomos $^{23}_{11}\text{Na}$ y $^{25}_{11}\text{Na}$ tienen el mismo número de protones.
- c.- Un átomo cuya configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$ pertenece al grupo 17 de la Tabla periódica.
- d.- Un posible conjunto para los números cuánticos de un electrón alojado en un nivel 5 d es $(5, 3, 0, -1/2)$

40.- Considere tres elementos químicos, A, B y C cuyas configuraciones electrónicas en el nivel de mayor energía son: $3s^2 3p^3$ para A; $3s^2 3p^4$ para B y $3s^2 3p^5$ para C.

- a.- Indique el grupo de la Tabla Periódica al que pertenece cada uno de ellos.
- b.- Indique razonadamente el orden esperado para sus radios atómicos.
- c.- Indique razonadamente el orden esperado en sus afinidades electrónicas.

41.- Considere que el electrón del átomo de hidrógeno salta desde el nivel energético de $n = 3$ hasta el de $n = 1$. Para la radiación asociada a dicho tránsito electrónico, calcule:

- a.- Su longitud de onda.
- b.- Su energía.

Datos: $R_H = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$; $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

El enlace químico

- 1.- Describa la estructura geométrica de las siguientes moléculas : H_2O , NH_3 , CH_4 .
- 2.- Indique como aplicaría el ciclo de Born-Haber para el calculo de energía reticular del fluoruro de calcio.
- 3.- Indique cuál sería la estructura de Lewis de la molécula de ozono. ¿Cuál sería la forma geométrica y el ángulo aproximado de enlace. Prediga si la molécula será polar o no.
- 4.- Teniendo en cuenta los postulados de Bohr:
 - a.- Calcule la energía de un electrón en cualquier órbita.
 - b.- Suponga que el electrón cae desde una órbita n ($n > 2$) a otra órbita con $n = 2$. Calcule la frecuencia de la radiación emitida.
- 5.- a.- ¿Qué molécula es más polar: el metano o el amoniaco? ¿Por qué?

- b.- Escriba las estructuras de Lewis de C_2H_4 y HCN .
- c.- Escriba las estructuras de Lewis resonantes de benceno y CO_3^{2-} .
- 6.- Describa de forma razonada las estructuras de Lewis de las siguientes sustancias: CS_2 , HCN y SiO_4^{4-} .
- 7.- La molécula de agua es polar y la de dióxido de carbono no. Razónelo basándose en su geometría.
- 8.- De las siguientes moléculas: NO , C_2H_4 , CO_2 , N_2 , CCl_4 y SO_2 , indique:
- a.- En qué moléculas todos los enlaces son sencillos.
- b.- En qué moléculas existe algún enlace doble.
- c.- En qué moléculas existe un número impar de electrones. Razone la respuesta utilizando estructuras de Lewis.
- 9.- a.- Describa la estructura de Lewis de las moléculas de agua y de trifluoruro de fósforo.
- b.- ¿Cuál de ellas presentará mayor punto de ebullición? Razone la respuesta.
- c.- Describa la forma de estas moléculas según la teoría de repulsión entre pares de electrones de valencia y prediga el valor del ángulo H-O-H y F-P-F.
- 10.- Defina energía reticular de un compuesto iónico y conecte este concepto con el ciclo de Born-Haber.
- 11.- Desarrolle la geometría de las moléculas de BF_3 , NH_3 y CH_4 . Comente las diferencias, si las hay, justificando sus afirmaciones.
- 12.- Para la molécula NF_3 :
- a.- Represente la estructura de Lewis.
- b.- Prediga la geometría de esta molécula según la Teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.
- c.- Justifique si la molécula de NF_3 es polar o apolar.
- 13.- Explique, en función del tipo de enlace que presentan, las siguientes afirmaciones:
- a.- El cloruro sódico es soluble en agua.
- b.- El hierro es conductor de la electricidad.
- c.- El metano tiene bajo punto de fusión.
- 14.- Suponiendo que las siguientes sustancias: HCl , CH_3OH , CH_4 , KCl , Na y Si , se encuentran a temperatura ambiente, escoja entre ellas la más representativa de:
- a.- Un gas que en disolución acuosa conduce la corriente eléctrica.

- b.- Un sólido no conductor que se transforma en conductor al fundir.
- c.- Un sólido de alta conductividad eléctrica que funde alrededor de los 100° C.
- d.- Un sólido covalente de alto punto de fusión. Un gas formado por moléculas tetraédricas.
- e.- Un líquido con enlaces de hidrógeno.

15.- Con respecto a las siguientes moléculas: H₂O, NH₃ y CO₂ indique:

- a.- El número de pares de electrones sin compartir del átomo central.
- b.- La geometría de cada molécula según la Teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.
- c.- Justifique si alguna de ellas es polar.

16.- Para los sólidos CaO, CaCl₂ y KCl:

- a.- Ordénelos de mayor a menor punto de fusión. Razone la respuesta.
- b.- Escriba un ciclo de Born-Haber para CaCl₂.
- c.- A partir de los siguientes datos determine la energía reticular del CaCl₂.

	ΔH^0 (KJ/mol)
Entalpía de formación de CaCl ₂ (s)	-796
Afinidad electrónica de Cl(g)	-349
Energía de sublimación de Ca	178
Energía de disociación de Cl ₂ (g)	244
1ª energía de ionización de Ca(g)	590
2ª energía de ionización de Ca(g)	1146

17.- Para las especies I₂, NaCl, H₂O y Fe:

- a.- Razone el tipo de enlace presente en cada caso.
- b.- Indique el tipo de interacción que debe romperse al fundir cada una de ellas.
- c.- Razone cuál o cuales conducirá/n la corriente eléctrica en estado sólido, cuál/les lo hará/n en estado fundido y cuál/es no la conducirá/n en ningún caso.

18.- Para las moléculas H-CHO, CH₃OH y CH₃OCH₃

- a.- Deduzca a partir de sus estructuras de Lewis cual tiene de menor longitud de enlace CO.
- b.- Justifique si alguna de ellas presenta enlace de hidrógeno.

19.- El tricloruro de fósforo es una molécula polar, mientras que el tricloruro de boro tiene un momento dipolar nulo.

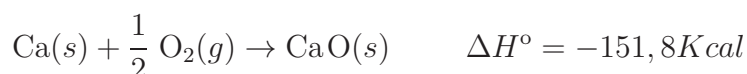
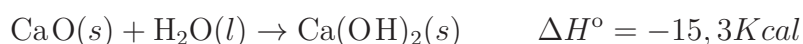
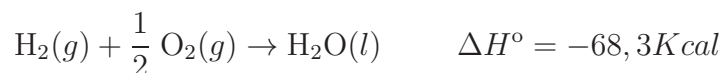
- a.- Escriba las estructuras de Lewis para ambas moléculas.

- b.- Justifique la distinta polaridad que poseen.
- c.- Indique la hibridación del átomo central.
- 20.- Justificar si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:
- a.- Los metales, a temperatura ambiente, son sólidos conductores de la electricidad y, generalmente, son solubles en agua.
- b.- El CsCl es un sólido cristalino no conductor de la electricidad.
- c.- Los sólidos covalentes suelen ser volátiles.
- 21.- Explique por qué:
- a.- H_2O tiene un punto de ebullición más alto que H_2S
- b.- $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ tiene un punto de ebullición más alto que C_4H_{10}
- 22.- Explique qué tipo de enlace se rompe en cada uno de los siguientes procesos:
- a.- Fusión del diamante.
- b.- Disolución del cloruro de sodio en agua.
- 23.- Utilizando la teoría de Lewis:
- a.- Represente la estructura de la molécula de ácido nítrico.
- b.- Indique los tipos de enlace covalente que se presentan.
- 24.- Ponga un ejemplo de sólido covalente y otro de otra especie que en las condiciones adecuadas origine un sólido molecular, e indique, en dichos ejemplos, el tipo de interacción que se rompe al pasar del estado sólido al líquido.
- 25.- Considere las siguientes especies químicas para las que se indica su geometría entre paréntesis: CCl_4 (tetraédrica), HCN (lineal) y BF_3 (trigonal):
- a.- Represente la estructura de Lewis para cada una de dichas especies.
- b.- Justifique la polaridad de cada especie.
- 26.- Calcule la energía reticular del CaCl_2 , sabiendo que su entalpía de formación estándar es -796 kJ/mol , la afinidad del cloro es de -349 kJ/mol , la energía de sublimación del calcio es 178 kJ/mol , la energía de disociación del cloro es 244 kJ/mol y que la primera y segunda energías de ionización del calcio son 590 y 1146 kJ/mol , respectivamente.
- 27.- Dadas las especies moleculares BCl_3 , NH_3 y BeCl_2 , de las que solamente NH_3 es polar, indique:
- a.- Número de pares de electrones sin compartir del átomo central para cada especie.
- b.- Hibridación del átomo central en cada especie, así como la geometría de cada molécula.

- 28.- Dadas las siguientes sustancias químicas: NH_3 , Al , C (diamante) y MgCl_2 , indique de forma razonada cuál de ellas:
- Es buena conductora del calor y de la electricidad.
 - Presenta moléculas entre las que existen enlaces por puente de hidrógeno.
 - Presenta el mayor punto de fusión.
 - Conduce la corriente eléctrica cuando se halla fundida o en disolución.
- 29.- Justifique las siguientes afirmaciones:
- A 0°C y 1 atm de presión, flúor y cloro se hallan en estado gas, bromo en estado líquido y yodo en estado sólido.
 - A 25°C y 1 atm de presión, el agua se encuentra en estado líquido y el sulfuro de hidrógeno (H_2S) en estado gas.
- 30.- Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:
- ¿Por qué el punto de ebullición del etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) es aproximadamente 103°C mayor que el del dimetileter (CH_3OCH_3) si ambas especies responden a la misma fórmula molecular?
 - ¿Por qué el ángulo entre los enlaces O-S-O en el SO_2 es de, aproximadamente, 119° , mientras que el ángulo entre los enlaces H-O-H del H_2O es de $104,5^\circ$ aproximadamente, si ambas sustancias presentan geometría angular?
- 31.- Indique razonadamente si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:
- La temperatura de ebullición de CH_4 es menor que la de C_5H_{12} .
 - El O_2 gas es una sustancia muy buena conductora de la corriente eléctrica
 - El ion O^{2-} tiene mayor radio que el átomo de oxígeno.

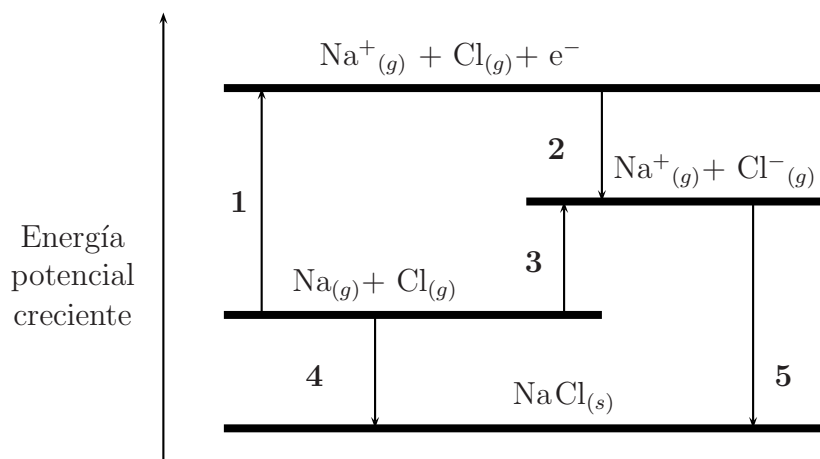
Termoquímica

- 1.- Calcule la entalpía standard de formación del hidróxido de calcio (sólido) a partir de los datos siguientes:



- 2.- ¿Por qué se dice que en el cero absoluto de temperatura cualquier reacción exotérmica será espontánea?.

- 3.- Sabiendo que la energía de la primera ionización del sodio es 496 kJ/mol, la afinidad electrónica del cloro -348 kJ/mol y la energía reticular del NaCl, -790 kJ/mol, identifique y calcule, en su caso, los valores de energía en los pasos 1 a 5



- 4.- Para la reacción $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$, disponemos de los siguientes datos:

Sustancia	$S^0(\text{J/K}\cdot\text{mol})$	$\Delta H_f^0(\text{KJ/mol})$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	160,7	-277,6
CH_3COOH	159,8	-487,0
H_2O	70,0	-285,8
O_2	205,0	0

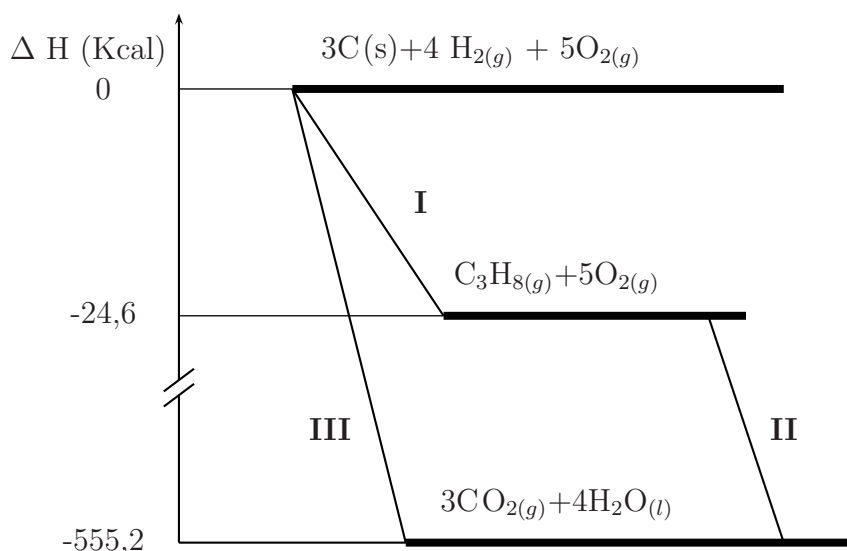
- a.- Indique si la reacción es exotérmica o endotérmica y si se produce un aumento o disminución de entropía
- b.- Calcule ΔG^0 a 298 K e indique si la reacción es espontánea. ¿Puede influir la temperatura en la espontaneidad?
- 5.- Sabiendo que $\Delta H^0_{\text{H}_2\text{O}(l)} = -285,8\text{KJ/mol}$, $\Delta H^0_{\text{H}_2\text{O}(g)} = -241,8\text{KJ/mol}$, $\Delta S^0_{\text{H}_2\text{O}(l)} = 69,91\text{J/mol}$ y $\Delta S^0_{\text{H}_2\text{O}(g)} = 188,7\text{J/mol}$ para el proceso $\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$, calcule razonadamente:

- a.- Temperatura a la que el sistema estará en equilibrio.
- b.- ¿A partir de qué temperatura será espontáneo?

- 6.- A partir del diagrama de la figura adjunta, se desea saber:

- a.- Cuáles de los procesos I, II y III representan, respectivamente, la combustión del propano y la reacción de formación de este hidrocarburo a partir de sus elementos
- b.- Cuánto vale el calor de formación a presión constante (entalpía de formación) del propano a partir de sus elementos. ¿Es un proceso exo o endotérmico?

- c.- Conociendo que el calor de combustión de un mol de hidrógeno gas para dar agua líquida es de $-68,3 \text{ KJ/mol}$, ¿cuánto vale la entalpía de formación del CO_2 a partir de sus elementos? ¿Es un proceso endotérmico o exotérmico?
- d.- Sabiendo que las entropías molares estándar de $\text{C}_3\text{H}_8 (\text{g})$, $\text{O}_2 (\text{g})$, $\text{CO}_2 (\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ son respectivamente $172, 205, 214$ y $70 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, calcule si la reacción del proceso II será espontánea.



- 7.- A presión atmosférica, el proceso $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ($\Delta H = -6,008 \text{ KJ/mol}$ y $\Delta S = -22 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$) es espontáneo a -5°C , se encuentra en equilibrio a 0°C y no es espontáneo a 5°C . Explique los motivos termodinámicos de este comportamiento.
- 8.- Sabiendo que los calores de combustión de $\text{C}(\text{s})$, $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{CH}_3\text{-COOH}(\text{l})$ son -393.13 , -285.8 y $-870.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente, calcule el calor de formación a presión constante del ácido acético. Teniendo en cuenta estos datos termodinámicos: ¿será un compuesto estable?; ¿qué datos necesita para saber si la reacción es espontánea? ¿Qué datos necesitaría para conocer su velocidad?.
- 9.- Sea la reacción de formación del monóxido de nitrógeno. Calcule el cambio de entropía del sistema y la temperatura a la que el sistema estará en equilibrio. ¿A partir de qué temperatura será espontánea?. Datos: $\Delta H^\circ_{\text{NO}} = 90,28 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ΔS° para NO , N y O son $210.42, 190.71$ y $204.82 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, respectivamente.
- 10.- Dadas las entalpías de formación siguientes: $\text{CO}_2(\text{g})$: -393.5 kJ/mol ; $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$: -285.5 kJ/mol y $\text{C}_4\text{H}_{10} (\text{g})$: -124.7 kJ/mol :
- Escriba las reacciones a las que se refieren estos datos.
 - Calcule el calor de combustión del $\text{C}_4\text{H}_{10} (\text{g})$.

- 11.- Dada la reacción $2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3 (\text{g})$, cuya $\Delta H < 0$, conteste razonadamente:
- ¿De qué forma afecta S a la espontaneidad de la reacción?
 - ¿Es una reacción redox?
 - ¿Cómo afecta al equilibrio una disminución de la temperatura?
 - ¿Qué efecto tendría una disminución de SO_2 ?
- 12.- La energía de activación para la reacción $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$ es de 35 kJ/mol. Para la reacción inversa la energía de activación es de 50 kJ/mol. Justifique si la reacción es exotérmica o endotérmica.
- 13.- La variación de energía libre de Gibbs nos indica que la combustión del papel es espontánea a temperatura ambiente. Sin embargo, experimentalmente no se observa esta combustión espontánea. Indique lo que significa esto en términos termodinámicos. ¿Puede ser negativa la variación de entropía en una reacción química espontánea? Razone la respuesta.
- 14.- Se obtiene cloruro de hidrógeno a partir de la reacción: $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(\text{g})$
 $\Delta H = -184,4\text{kJ}$ Calcule:
- La energía desprendida para la producción de 100 kg de cloruro de hidrógeno.
 - La entalpía del enlace H-Cl, si las entalpías de enlace H-H y Cl-Cl son, respectivamente, 435 y 243 kJ/mol.
- Masas atómicas: Cl= 35,5; H= 1.
- 15.- Calcule la energía necesaria para preparar 3 kg de óxido de calcio a partir de la descomposición de carbonato cálcico en dióxido de carbono y óxido de calcio.
 Datos: ΔH_f^0 (KJ/mol): $\text{CO}_2(\text{g}) = -393,5$; $\text{CaCO}_3(\text{s}) = -1206,2$; $\text{CaO}(\text{s}) = -635,6$. Masas Atómicas: Ca= 40; O= 16.
- 16.- Calcule el valor de ΔH^0 para la reacción: $3\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8 + 2\text{H}_2$ sabiendo que las energías de enlace C-H, C-C e H-H son 99, 83 y 104 kcal·mol⁻¹.
- 17.- Mediante la fotosíntesis se transforman dióxido de carbono y agua en hidratos de carbono, como la glucosa, obteniéndose la energía necesaria de la luz del sol. A partir de los siguientes datos tomados a 25 °C y 1 atm:

	CO ₂ (g)	H ₂ O(g)	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	O ₂ (g)
$\Delta H_0^f (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-393,5	-285,5	-1273,5	0
$S^0 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	213,6	69,9	212,1	205

Para la reacción $\text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g})$, responda a las siguientes cuestiones:

- a.- Calcule la energía solar mínima para formar 9 gramos de glucosa.
 b.- ¿Se trata de un proceso espontáneo a 298 K? Razone y justifique su respuesta.

Masas atómicas relativas: H=1; C=12; O=16.

18.- Para la reacción $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$:

- a.- Calcule la entalpía estándar e indique si se trata de un proceso endotérmico
 b.- Calcule el cambio de entropía y la energía libre a 298 K. Indique si se trata de un proceso espontáneo a esa temperatura
 c.- La combustión de los productos de reacción conduce a la formación de CO_2 y H_2O . Escriba estas reacciones de combustión y calcule la energía desprendida en la combustión de 100 l de estos productos medidos a 298 K y 1 atm de presión.
 Datos: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

	$\Delta H^0(KJ \cdot mol^{-1})$	$S^0(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$
C(s)	0	43,5
$H_2O(g)$	-241,6	188,7
$CO_2(g)$	-393,7	213,6
$CO(g)$	-110,5	197,5
$H_2O(l)$	-285,8	69,91
$H_2(g)$	0	130,6

19.- Las entalpías de formación estándar del CO_2 , H_2O y C_3H_8 son respectivamente: -393,5; -285,8 y -103,852 KJ/mol.

- a.- Escriba la reacción de combustión del propano.
 b.- Calcule la entalpía estándar de combustión del propano.
 c.- Determine la masa de este gas necesaria para obtener 1000 kg de óxido de calcio por descomposición térmica del carbonato de calcio si:



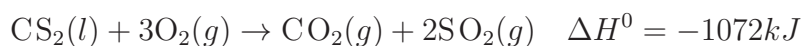
Suponga que los calores de reacción son los mismos que a 25° C.

Masas atómicas: Ca= 40; C= 12; O= 16

20.- Para una reacción química $A(g) + B(g) \rightarrow AB(g)$:

- a.- Calcule el intervalo de temperatura en el que la reacción es espontánea si: $\Delta H = -70 \text{ KJ}$ y $\Delta S = -140 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.
 b.- Calcule la temperatura a la que se alcanza el equilibrio si $\Delta H = 70 \text{ KJ}$ y $\Delta S = -140 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
 c.- ¿Qué significan los signos de ΔH y ΔS ?

- 21.- Dadas las entalpías estándar de formación (a 25° C) del CO₂, -393,5 kJ/mol y del SO₂, -296,1 kJ/mol y la de la combustión:

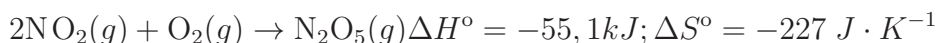


Calcule:

- La entalpía estándar de formación del disulfuro de carbono a la temperatura dada.
- El calor que, a 25° C y en las condiciones estándar de presión, debemos aportar para la síntesis de 2,5 kg de disulfuro de carbono.

Masas atómicas: C = 12; S = 32.

- 22.- Considere la formación de N₂O₅(g) mediante la reacción:



Teniendo además en cuenta los datos de la tabla adjunta:

	Sustancia	Valor
ΔH_f^0	NO ₂ (g)	33,2 KJ·mol ⁻¹
S ⁰	NO ₂ (g)	239,7 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
S ⁰	O ₂ (g)	205,1 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹

Calcule:

- ΔH_f^0 de N₂O₅(g)
- S⁰ de N₂O₅(g),
- ΔG^0 de la reacción. ¿Es espontánea la reacción en estas condiciones? Razone la respuesta.

- 23.- A partir de los siguientes datos calcule:

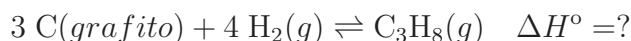
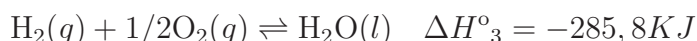
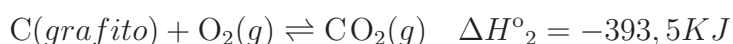
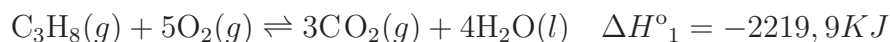
Sustancia	C ₃ H ₈	CO ₂	H ₂ O
$\Delta H_f^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-103,9	-393,5	-285,8

- La entalpía estándar de combustión del propano.
- Los Kg de propano necesarios para evaporar 2000 L de agua a 100°C si el calor de vaporización del agua, a 1 atm y a 100°C, es de 40,5 KJ·mol⁻¹. Suponer que la densidad del agua es 1 g·cm⁻³.
- La masa de CO₂ emitida a la atmósfera por la combustión de una tonelada de propano. Masas atómicas: C = 12,0; H = 1,0; O = 16,0.

- 24.- El calor de combustión del ácido acético, CH₃COOH(l) es -874 KJ·mol⁻¹. Sabiendo que las entalpías de formación estándar del CO₂(g), y del H₂O(l) son, respectivamente, -393,3 y -285,6 KJ·mol⁻¹:

- a.- Calcule la entalpía estándar de formación del ácido acético.
 b.- Determine qué producirá más calor, la combustión de 1 Kg de carbono o la de 1 Kg de ácido acético

- 25.- a.- Calcule la entalpía estándar de formación del propano a partir de los siguientes datos:



- b.- Indique en qué ley se basa para hacer dicho cálculo y defínala.
 c.- Justifique si la reacción de formación de propano será espontánea a cualquier temperatura.

- 26.- Teniendo en cuenta los siguientes datos termodinámicos a 298 K, justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.

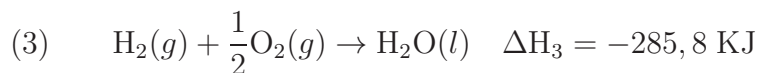
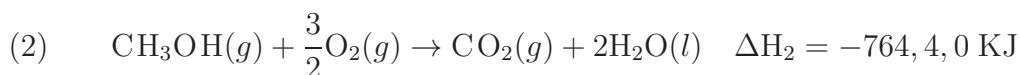
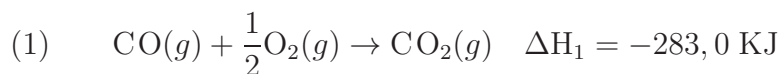
	$\frac{\Delta H^\circ (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})}{\Delta G_f^\circ (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})}$
NO(g)	$\frac{90,25}{86,57}$
NO ₂ (g)	$\frac{33,18}{51,3}$

- a.- La formación de NO a partir de N₂ y O₂ en condiciones estándar es un proceso endotérmico.
 b.- La oxidación de NO a NO₂ en condiciones estándar es un proceso exotérmico.
 c.- La oxidación de NO a NO₂ en condiciones estándar es un proceso espontáneo.

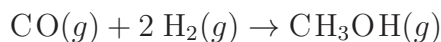
- 27.- La entalpía estándar de formación del propano es -183,8 KJ/mol, la del CO₂(g) -393,5 KJ/mol y la del H₂O (l), -285,8 KJ/mol. Calcule:

- a.- La entalpía de combustión del propano.
 b.- El volumen de aire en condiciones normales que necesitamos para quemar 1 Kg del mismo (el aire contiene el 21 % de O₂).
 c.- La masa de propano necesaria para calentar 50 mL de agua, de densidad 1g/mL, desde 25 °C hasta 50 °C si la capacidad calorífica del agua es 4,18 kJ·Kg⁻¹·K⁻¹

- 28.- Teniendo en cuenta las siguientes ecuaciones termoquímicas:



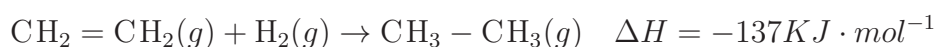
a.- Calcule la variación de entalpía para la síntesis del metanol:



b.- Determine la cantidad de calor puesta en juego en la síntesis de 1 Kg de metanol. ¿Es un proceso endotérmico?

c.- ¿Cual será el signo de ΔS para la reacción de síntesis del metanol? ¿Será espontánea a cualquier temperatura?

29.- El etano se puede obtener por hidrogenación del eteno:



a.- Calcule la entalpía del enlace C=C si las energías de enlace C-C, H-H y C-H son respectivamente 346, 391, y 413 $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

b.- Calcule la masa de etano formada a partir de 20 L de C_2H_4 y 15 L de H_2 medidos en condiciones estándar. ¿Cuál es el calor desprendido?

30.- La glucosa es un azúcar de masa molecular 180 que contiene C, H y O.

a.- Calcule la fórmula molecular de la glucosa si la combustión completa de 1,8 g de la misma producen 2,64 g de CO_2 y 1,08 g de H_2O

b.- Calcule la entalpía estándar de combustión de la glucosa si las entalpías estándar de formación de la glucosa, dióxido de carbono y agua son, respectivamente -103,6 kJ/mol, -393,5 kJ/mol y -284,7 kJ/mol.

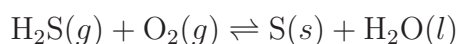
31.- Sabiendo que las entalpías de combustión del etano (g) y eteno (g) son $\Delta H^0 = -1559,7$ y $-1410,9$ kJ/mol, respectivamente, y que las entalpías de formación del agua (l) y dióxido de carbono (g) son $\Delta H^0 = -285,8$ y $-393,5$ kJ/mol, respectivamente:

a.- Calcule las entalpías de formación de etano y eteno.

b.- La variación de entalpía para el proceso $\text{C}_2\text{H}_4(g) + \text{H}_2(g) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(g)$

c.- Para el proceso anterior, la variación de entropía es $-110,6$ J/K. Razone sobre la espontaneidad del proceso.

32.- El sulfuro de hidrógeno puede transformarse en azufre según la reacción sin ajustar:



Las entalpías de formación del sulfuro de hidrógeno (gas) y del agua líquida son $-5,3$ y $-68,4$ Kcal/mol, respectivamente. Calcule:

a.- La entalpía de la reacción anterior.

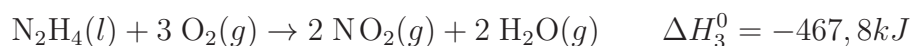
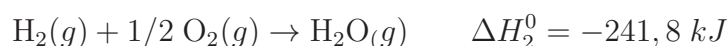
b.- El calor desprendido por tonelada de azufre producido.

33.- La sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, es uno de los alimentos más consumidos. Cuando reacciona con O_2 , se forman CO_2 y H_2O , desprendiendo 348,9 kJ a presión atmosférica. El torrente sanguíneo absorbe, en promedio, 26 moles de O_2 en 24 horas. Con esta cantidad de oxígeno:

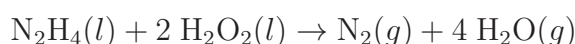
a.- ¿Cuántos gramos de sacarosa pueden reaccionar al día?

b.- ¿Cuántos kJ se producirán en la combustión?

34.- a.- Calcule la entalpía estándar de formación de la hidracina líquida, N_2H_4 , a partir de los siguientes datos:



b.- Calcule la variación de entalpía estándar de la reacción



si $\Delta H_f^0 (H_2O_2) = -187,8 kJ \cdot mol^{-1}$

c.- Determine hasta qué temperatura se calentarán 100 L de agua que, inicialmente, se encuentran a $25^\circ C$, con el calor desprendido en la reacción de 1 L de hidracina y la suficiente cantidad de H_2O_2 .

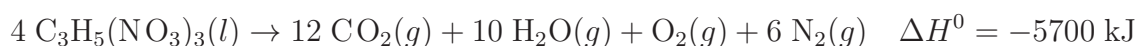
Datos: densidad del agua = $1,00 g/cm^3$; densidad $N_2H_4 = 1,02 g/cm^3$; calor específico del agua = $4,187 J/g \cdot ^\circ C$

35.- Justifique si las siguientes afirmaciones acerca de una reacción para la que $\Delta H^0 > 0$, $\Delta S^0 > 0$, $\Delta G^0 > 0$ a $25^\circ C$ son verdaderas o falsas:

a.- Es un equilibrio a dicha temperatura.

b.- Será espontánea a temperaturas mayores de $25^\circ C$.

36.- La nitroglicerina, $C_3H_5(NO_3)_3$, se descompone según la ecuación:

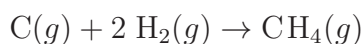


a.- Calcule la entalpía de formación estándar de la nitroglicerina.

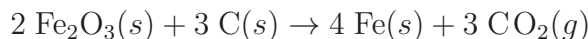
b.- Calcule el calor desprendido cuando se descomponen 100 g de nitroglicerina

Datos: $\Delta H_f^0(CO_2(g)) = -393,5 kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta H_f^0(H_2O(g)) = -241,8 kJ \cdot mol^{-1}$

37.- Considere la reacción química:



- a.- Calcule su variación de entalpía estándar, sabiendo que la entalpía de sublimación del carbono es igual a 717 kJ/mol y que la entalpía estándar de formación del CH₄ es igual a -75 kJ/mol. Justifique si la reacción es endotérmica o exotérmica.
- b.- Calcule su variación de energía interna a 25° C.
- 38.- Sabiendo que la entalpía estándar de formación del tolueno (C₆H₅-CH₃) líquido, del CO₂ y del H₂O son, respectivamente 11,95; -94,05 y -68,32 kcal/mol, calcule:
- a.- La entalpía de combustión del tolueno líquido
- b.- La energía desprendida en la combustión completa de 50 g de tolueno
- 39.- Los calores de combustión bajo condiciones estándar del eteno (C₂H₄), carbono (para producir CO₂) e hidrógeno son -1409, -393,6 y -286 kJ/mol, respectivamente. A partir de estos datos:
- a.- Calcule la entalpía de formación estándar del eteno.
- b.- Justifique si la reacción de formación del eteno será espontánea bajo determinadas condiciones de temperatura.
- 40.- Calcule a partir de qué temperatura la siguiente reacción será espontánea:



sabiendo que la entalpía estándar de formación del CO₂ (g) es igual a -393,5 kJ/mol y la del Fe₂O₃ (s) es de -824 kJ/mol. Los valores de las entropías estándar para CO₂ (g), Fe (s), Fe₂O₃ (s) y C (s) son, respectivamente 213,7 J/mol·K, 27,2 J/mol·K, 87,4 J/mol·K y 5,7 J/mol·K

- 41.- Al quemar 1,02 g de ácido acético se desprenden 14,5 kJ según la siguiente reacción química:
- $$\text{CH}_3 - \text{COOH}(l) + 2 \text{O}_2(g) \rightarrow 2 \text{CO}_2(g) + 2 \text{H}_2\text{O}(l)$$
- a.- Calcule la entalpía de combustión para 1 mol de ácido acético.
- b.- Halle la entalpía estándar de formación del ácido acético.

Datos: Masas atómicas: C = 12, O = 16, H = 1. $\Delta H_f^0(\text{CO}_2) = -394 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) = -259 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Cinética química

- 1.- Comente brevemente los factores que influyen en la velocidad de una reacción química.
- 2.- En la reacción $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$, está reaccionando N₂ a una velocidad de 0,3 M/min:

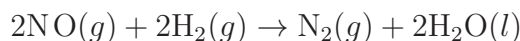
- a.- ¿Cuál es la velocidad a la que está desapareciendo el H_2 , y cual es la velocidad a la que se está formando NH_3 ? ¿Podría con estos datos proponer valores adecuados para x e y en la expresión: velocidad = $[N_2]^x [H_2]^y$ o necesitaría alguna otra información?
- b.- A 500 K la constante de este equilibrio es $0.9 M^{-2}$. En un recipiente de 2 l sabemos que hay 1 mol de N_2 , 3 moles de H_2 y 1 mol de NH_3 . ¿Está el sistema en equilibrio?
- 3.- En una reacción del tipo $aA + bB \rightleftharpoons \text{Productos}$, estudiada experimentalmente en el laboratorio, se obtuvieron los siguientes valores de concentraciones y velocidades:

Exp	[A], M	[B], M	velocidad, M/s
1	0,02	0,01	0,00044
2	0,02	0,02	0,00176
3	0,04	0,02	0,00352
4	0,04	0,04	0,01408

- a.- Calcule el orden de reacción respecto de A, de B y el total.
- b.- Calcule la constante de velocidad.
- c.- Calcule la energía de activación si se sabe que la constante de velocidad se multiplica por 74 al cambiar la temperatura de 300 a 400 K.
- d.- Indique la forma en que afecta la presencia de un catalizador a: la energía de la reacción, a la velocidad de la reacción, ΔH , ΔS y ΔG
- 4.- Discuta el efecto de cuatro factores que afectan a la velocidad de una reacción química según la Teoría de Colisiones.
- 5.- a.- ¿Qué diferencia existe entre la velocidad de una reacción y la constante de velocidad de una reacción?
- b.- ¿Qué se entiende por reacción de primer orden?
- 6.- Explique la diferencia entre los siguientes términos:
- a.- Ecuación de velocidad y constante de velocidad.
- b.- Reacción elemental y mecanismo de reacción.
- c.- Molecularidad y orden de reacción.
- 7.- Razone si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones:
- a.- Si una reacción posee una energía de activación más pequeña que otra, ésta última será siempre más lenta que la primera.
- b.- Cuando se añade un catalizador a una reacción la energía de activación disminuye, por lo tanto, aumenta la velocidad de la misma.

- c.- Un aumento de la temperatura aumenta la velocidad de las reacciones endotérmicas pero disminuye la velocidad de las reacciones exotérmicas.

8.- Para la reacción entre el NO y el H₂



se ha observado que su ecuación de velocidad es $v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$, y el mecanismo propuesto es:

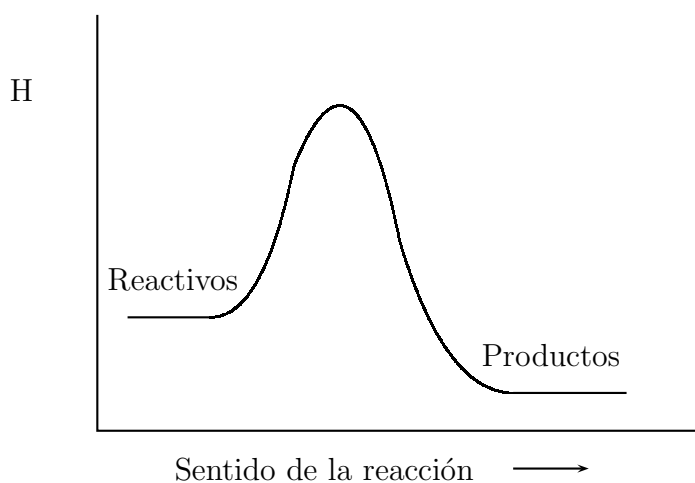


- a.- Justifique si el mecanismo propuesto es coherente con la ecuación de velocidad.
 b.- Indique la molecularidad de la etapa determinante de la velocidad.
 c.- Indique el orden de reacción de la reacción global.
- 9.- Para la reacción química en fase gaseosa



se ha encontrado que la velocidad de reacción viene dada por $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$.

- a.- Indique cual es el significado del símbolo 'k'.
 b.- Indique razonadamente cual seria el orden de reacción.
 c.- Explique como influirá la temperatura sobre la velocidad de reacción.
- 10.- Reproduzca en su cuaderno de respuestas la siguiente gráfica correspondiente a la reacción $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ realizada a presión constante, e indique sobre la misma:



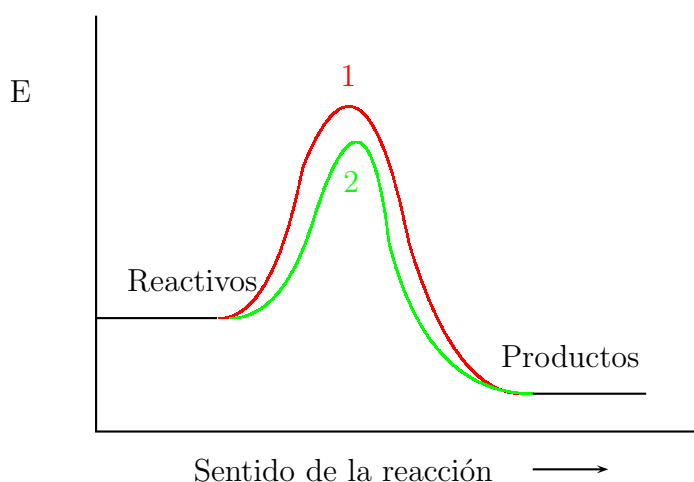
Energía de activación de la reacción directa, energía de activación de la reacción inversa, energía del complejo activado y ΔH . Deduzca si se trata de un proceso endotérmico o exotérmico.

11.- Teniendo en cuenta la siguiente tabla referente a reacciones del tipo $A + B \rightarrow C + D$. Justifique:

	E_{activ}	$\Delta G_f^0, (KJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta H_f^0, (KJ \cdot mol^{-1})$
I	1	-90,7	0,5
II	0,5	20,8	-50,6
III	1,5	-100,3	-85,4

- ¿Cuál es la reacción más rápida?
- ¿Cuál o cuáles son espontáneas?
- ¿Cuál es la reacción más endotérmica?

12.- Considere el siguiente diagrama de energía correspondiente al proceso $A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$:



Justifique:

- El signo de ΔH y si el proceso será espontáneo a temperaturas elevadas.
 - La posible causa de la diferencia entre las dos curvas. ¿Para cuál de ellas la reacción transcurre a mayor velocidad?
- 13.- La energía de activación correspondiente a la reacción $A + B \rightarrow C + D$ es de 44,2 kJ/mol, mientras que para la reacción inversa es igual a 30,5 kJ/mol:
- Dibuje de forma detallada un diagrama entálpico que represente la reacción directa.
 - Calcule la variación de entalpía de la reacción inversa, e indique razonadamente si es endotérmica o exotérmica.
 - Dibuje un diagrama entálpico donde se represente el efecto de un catalizador positivo.

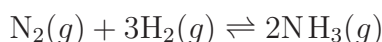
Equilibrio químico

1.- Para la reacción química 1 se sabe que $\Delta G^0 = 0$; para la reacción química 2 se sabe que $\Delta G^0 < 0$ para la reacción química 3 se sabe que $\Delta G^0 > 0$. Si llamamos K_1 , K_2 y K_3 , respectivamente, a las correspondientes constantes termodinámicas de equilibrio:

a.- ¿Qué podemos afirmar respecto a los valores numéricos de K_1 , K_2 y K_3

b.- Ordene de mayor a menor K_1 , K_2 y K_3

2.- Se sabe que la reacción de síntesis del amoníaco es exotérmica. Dicha reacción puede escribirse como:

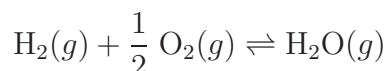
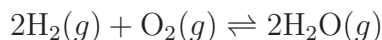


a.- De acuerdo con el principio de Le Chatelier, ¿El equilibrio de formación del amoníaco se verá favorecido a presiones altas o bajas ? ¿Y a temperaturas altas o bajas ?

b.- Industrialmente, la producción de amoníaco se realiza a temperaturas elevadas y con catalizadores. ¿Podría explicar por qué?

c.- ¿En qué consistiría la acción del catalizador ? ¿Desplazaría el equilibrio de formación del amoníaco ?

3.- Suponga las siguientes reacciones químicas:



si las correspondientes constantes de equilibrio, K_c , son, respectivamente, K_1 , K_2 y K_3 ¿Cuál sería la relación entre K_1 , y K_2 ? ¿Y entre K_2 y K_3 ?

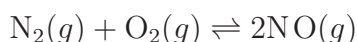
4.- a.- El compuesto gaseoso NOBr se descompone de acuerdo con el siguiente esquema:



A la temperatura de 350 K, la constante de equilibrio K_p vale 0,15 (si las presiones se expresan en atmósferas). Si se colocan en un recipiente adecuado cantidades tales de los gases NOBr , NO y Br_2 que sus presiones parciales sean, respectivamente, 0,5; 0,4 y 0,2 atm, a la mencionada temperatura ¿Se producirá una transformación química neta? Si tal cosa ocurre, ¿Se formará o se consumirá Br_2 ?

b.- Calcule K_c a la temperatura dada.

- 5.- A 1000 °C, $K_p = 1.65$ atm para la reacción: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$. Si en el equilibrio la presión total es de 5 atm, calcule el tanto por ciento de dióxido de carbono que ha reaccionado.
- 6.- A 800 °C la K_c para la reacción: $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ vale 0.016. Calcule, en el equilibrio:
- La concentración de HI, cuando las concentraciones de H_2 e I_2 son iguales y la presión del sistema de 1 atm.
 - Las concentraciones de los componentes si se duplica la presión del sistema.
- 7.- En un matraz de un litro de capacidad se colocan 6 g de PCl_5 sólido. Se hace el vacío, se cierra el matraz y se calienta a 250 °C. El PCl_5 pasa al estado vapor y se disocia en parte en PCl_3 y Cl_2 . La presión de equilibrio es 2.078 atm. Calcule el grado de disociación del PCl_5 y la constante de equilibrio (K_p) a dicha temperatura. Datos: Cl: 35.5 g/ at-g; P=31.0 g/ at-g; 0°C = 273 K; R = 0.082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹
- 8.- El cianuro de amonio se descompone según el equilibrio: $\text{NH}_4\text{CN}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCN}(\text{g})$. Cuando se introduce una cantidad de cianuro de amonio en un recipiente cerrado de 2 l, en el que se ha hecho el vacío, se descompone en parte; y cuando se alcanza el equilibrio a 11 °C, la presión en el recipiente es de 0.3 atm.
- Calcule K_c y K_p a 11 °C para este equilibrio.
 - Calcule la cantidad máxima de cianuro de amonio que puede descomponerse a 11 °C en un recipiente de 2 L.
- 9.- Dada la reacción química en equilibrio $a\text{A}(\text{g}) + b\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons c\text{C}(\text{g})$, desarrolle una expresión que relacione la constante de equilibrio en función de las concentraciones (K_c) con la constante de equilibrio en función de las presiones parciales (K_p). Razone sobre la evolución del equilibrio al aumentar la presión si a, b y c valen 1, 2 y 3, respectivamente. ¿Y si aumenta la concentración de B?
- 10.- Dada la reacción en equilibrio: $M_n N_m(\text{s}) \rightleftharpoons nM^{m+}(\text{ac}) + mN^{n-}(\text{ac})$ exprese su constante de equilibrio en función de las concentraciones (K_c) y de ahí deduzca la constante del producto de solubilidad (K_{ps}). Desarrolle una expresión que relacione la solubilidad del compuesto (s) con K_{ps} .
- 11.- En un recipiente de 5 litros se introducen 1,84 moles de nitrógeno y 1,02 moles de oxígeno. Se calienta el recipiente hasta 2000 °C estableciéndose el equilibrio:



En estas condiciones reacciona el 3 % del nitrógeno existente. Calcule:

- El valor de K_c a dicha temperatura.
- La presión total en el recipiente, una vez alcanzado el equilibrio.

Dato: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{l}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

12.- En la siguiente reacción:

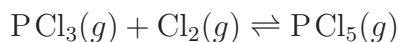


con $k_c = 4,0$, se hace reaccionar una mezcla de 46 g de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 60 g de CH_3COOH , 176 g de $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ y 90 g de H_2O .

- ¿En qué sentido tendrá lugar el cambio neto?
- ¿Cuántos gramos de cada sustancia hay en el equilibrio?

Masas atómicas: C = 12; O = 16; H = 1.

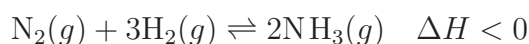
- Desarrolle la expresión que relaciona K_c con K_p
 - Calcule el valor de K_p a 900 K para la reacción $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ sabiendo que $K_c = 13 \text{ M}^{-1}$ a esa temperatura.
- El valor de K_p a 25°C para el equilibrio: $2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, es 2,046.
 - ¿Cuál es el valor de K_c ?
 - ¿Cuáles serán las concentraciones en el equilibrio si se mezclan 3 moles de CO y 2 moles de CO_2 en un recipiente de 1 litro?
- La disociación del dióxido de nitrógeno en óxido nítrico y oxígeno tiene lugar en un recipiente cerrado de 5 l de capacidad a 327°C y 1 atm. Una vez llegado al equilibrio, cada litro de mezcla contiene 0,015 moles de NO_2 ; 0,12 g de NO y 0,06 g de O_2 . Calcule K_c y K_p .
- A una determinada temperatura, en estado gaseoso, el cloro reacciona con tricloruro de fósforo para formar pentacloruro de fósforo:



En un recipiente de dos litros, una mezcla de las tres especies en equilibrio contiene 132 g de PCl_3 , 56,8 g de Cl_2 y 10,4 g de PCl_5 .

- Calcule la constante de equilibrio, K_c a esta temperatura.
 - Explique si con estos datos se podría calcular la K_p de este equilibrio.
 - Calcule la nueva composición en equilibrio si el volumen se reduce a la mitad.
- Masas atómicas: Cl = 35,5; P = 31,0

17.- Suponiendo que se ha alcanzado el equilibrio para el proceso:



Razone si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:

- a.- Al aumentar la presión total disminuye la concentración de amoniaco.
- b.- Al aumentar la temperatura aumenta la presión parcial de N_2 .
- c.- En presencia de un catalizador aumenta la concentración de NH_3

18.- La reacción de descomposición de 25 g de hidrogenocarbonato sódico se lleva a cabo a $100^\circ C$ en un recipiente de 2 l. Sabiendo que la constante de equilibrio, K_p a esa temperatura vale 0,231, calcule:

- a.- Las presiones parciales y la presión total en equilibrio de los gases formados.
- b.- La cantidad de hidrogenocarbonato que queda sin descomponer.



Masas atómicas: Na = 23; H = 1; C = 12; O = 16 R = $0,082 \text{ atm}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

19.- Una muestra de 6,53 g de NH_4HS se introduce en un recipiente de 4 L de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío, y se descompone a $27^\circ C$ según la ecuación:



Una vez establecido el equilibrio la presión total en el interior del recipiente es 0,75 atm. Calcule:

- a.- Las constantes de equilibrio K_c y K_p .
- b.- El porcentaje de hidrogenosulfuro de amonio que se ha descompuesto.

Datos: R = $0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Masas atómicas: N = 14; S = 32; H = 1.

20.- En un recipiente metálico de 5 L y a una temperatura de $250^\circ C$ hay inicialmente 30 g de PCl_5 . A esta temperatura el PCl_5 se disocia parcialmente según:



Cuando se alcanza el equilibrio la presión total es de 2,08 atm. Calcule:

- a.- El grado de disociación del PCl_5 en estas condiciones. R = $0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- b.- Las presiones parciales de cada componente.
- c.- La constante de equilibrio K_p
- d.- El valor de ΔG^0 . R = $8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

Masas atómicas: P = 31; Cl = 35,5

21.- Se introducen 0,2 moles de Br_2 en un recipiente de 0,5 L de capacidad a $600^\circ C$. Una vez establecido el equilibrio $Br_2(g) \rightleftharpoons 2 Br(g)$ en estas condiciones, el grado de disociación es 0,8.

- a.- Calcule K_p y K_c .

- b.- Determine las presiones parciales ejercidas por cada componente de la mezcla en equilibrio.
- c.- Si al aumentar la temperatura aumenta la cantidad de $\text{Br}(g)$, indique razonadamente si la reacción es endotérmica o exotérmica. Asimismo, discuta el efecto que tendría sobre el equilibrio anterior la introducción de gas argón en el reactor si el volumen se mantiene constante. $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

22.- Considere el siguiente equilibrio: $\text{CaCO}_3(s) + Q \rightleftharpoons \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$

- a.- ¿Cómo le afecta la temperatura?
- b.- Si adicionamos CaCO_3 al sistema ¿se modifica el equilibrio?
- c.- ¿Y si aumentamos la presión parcial de CO_2 ?
- d.- ¿Qué ocurrirá si la descomposición del carbonato cálcico se realiza en un recipiente abierto?

Razone las respuestas.

23.- En un depósito de 10 L se introducen 0,61 moles de CO_2 y 0,39 moles de H_2 a 1250°C . Una vez alcanzado el equilibrio $\text{H}_2(g) + \text{CO}_2(g) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$ hay 0,35 moles de CO_2 . Calcule:

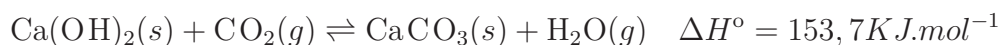
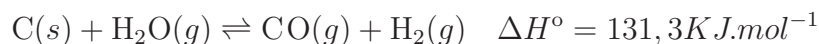
- a.- El valor de K_p y K_c .
- b.- Las presiones parciales ejercidas por cada componente de la mezcla en equilibrio. $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

24.- Calcule el producto de solubilidad del ioduro de plomo(II) sabiendo que su solubilidad en agua es $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

25.- Para el equilibrio: $\text{COCl}_2(g) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{Cl}_2(g)$ a 250°C el valor K_c es 1,37. En un recipiente de 5 L se introducen 247,5 g de COCl_2 ; 70 g de CO y 227,2 g de Cl_2 a dicha temperatura.

- a.- Demuestre que esta mezcla no se encuentra en equilibrio y indique el sentido en el que se producirá la reacción.
- b.- Determine la composición de la mezcla una vez alcanzado el equilibrio.
- c.- Explique tres formas de disminuir la descomposición de COCl_2 .

26.- Dadas las siguientes reacciones:



Razone el efecto que tiene sobre la situación de equilibrio de cada una de las siguientes modificaciones.

- a.- Una disminución del volumen en la reacción 1.

- b.- Un aumento de la presión en la reacción 2.
- c.- Un aumento de la temperatura en la reacción 2.

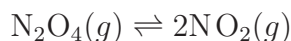
27.- El pentacloruro de fósforo se disocia según:



siendo $K_c = 7,93 \cdot 10^{-3}$ a 200 °C. Calcule:

- a.- El grado de disociación a dicha temperatura si en un matraz de un litro se introducen 3,125 g de PCl_5 .
 - b.- El grado de disociación si al introducir los 3,125 g de PCl_5 el matraz estaba previamente lleno de cloro en condiciones normales.
- 28.- Una disolución saturada de cloruro de plomo(II) contiene, a 25 °C, una concentración de Pb^{2+} de $1,6 \cdot 10^{-2}$ mol/L. $\text{PbCl}_2(s) \rightarrow \text{Pb}^{2+}(aq) + 2\text{Cl}^{-}(aq)$.
- a.- Calcule la concentración de Cl^{-} de esta disolución.
 - b.- Calcule K_{ps} a dicha temperatura.
 - c.- Razone el aumento o la disminución de la solubilidad del cloruro de plomo con la adición de NaCl .

29.- El N_2O_4 descompone a 45 °C según



En un recipiente de 1 L de capacidad se introduce 0,1 mol de N_2O_4 a dicha temperatura. Al alcanzar el equilibrio la presión total es de 3,18 atmósferas. Calcule:

- a.- El grado de disociación.
 - b.- El valor de K_c .
 - c.- La presión parcial ejercida por cada componente.
 - d.- La presión total si junto con los 0,1 moles de N_2O_4 introducimos 0,01 mol de NO_2 .
- 30.- En un recipiente de 1 L de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introduce 1g de NH_4CN . Se cierra el recipiente y se calienta a 11 °C estableciéndose el siguiente equilibrio:



Si en estas condiciones la presión total es de 0,3 atm, calcule:

- a.- La constante de equilibrio K_p y la concentración de todas la especies en equilibrio.
- b.- La constante K_c y el porcentaje de NH_4CN que queda sin disociar.

- c.- La composición del equilibrio si en el recipiente se introduce NH_4CN en exceso y 0,01 mol de NH_3 .

(se considera despreciable el volumen ocupado por el sólido)

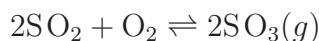
- 31.- El CO_2 reacciona a 337°C con H_2S según:



En un reactor de 2,5 L se introducen 4,4 g de CO_2 y suficiente cantidad de H_2S para que una vez alcanzado el equilibrio la presión total sea 10 atm y los moles de agua 0,01.

- a.- Calcule la composición de la mezcla en equilibrio.
 b.- El valor de las constantes K_p y K_c
 c.- Como afectaría a:
- K_c un aumento de la temperatura, suponiendo ΔH_f independiente de la misma.
 - La cantidad de agua la adición de CO_2 .
 - La cantidad de COS un aumento de la presión.

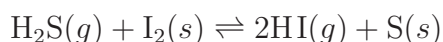
- 32.- En un recipiente de 5 L se introduce 1 mol de SO_2 , 1 mol de O_2 y se calienta a 727°C , con lo que se alcanza el equilibrio:



En estas condiciones, los moles de SO_2 son 0,150. Calcule:

- a.- La constante K_c para dicho equilibrio.
 b.- La presión parcial y las fracciones molares de cada componente en equilibrio.
 c.- Justifique como conseguir aumentar el rendimiento en SO_3 modificando dos magnitudes distintas.
- 33.- a.- Dados los siguientes valores de K_{ps} , razonar cuál de las siguientes sales es más soluble en agua: AgCl o AgBr . $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$ y $K_{ps}(\text{AgBr}) = 5,4 \cdot 10^{-13}$
 b.- La adición de AgNO_3 ¿provocará una disminución de la concentración del ion haluro en cualquiera de las disoluciones anteriores? Razone la respuesta utilizando los equilibrios químicos necesarios.

- 34.- Para la reacción:



se encuentra que en equilibrio a 60°C , las presiones parciales de HI y H_2S son 3,65 atm y 9,96 atm, respectivamente.

- a.- Determine los valores de K_p y K_c a 60°C .

b.- Calcule la presión total si a 60°C , en un matraz de 1 L en el que previamente se hizo el vacío, se introduce H_2S a 747,6 mm de Hg y 10 g de I_2 y dejamos que se establezca el equilibrio.

35.- En un recipiente de 5 L se introducen 3,5 moles de PCl_5 . Se cierra el recipiente y se calienta hasta una temperatura de 525 K. Una vez alcanzado el equilibrio:



la concentración de cloro es 0,2 M. Calcule:

a.- El grado de disociación del PCl_5 y el valor de K_c en estas condiciones.

b.- La composición de la mezcla y la presión total si en las condiciones anteriores añadimos 0,1 moles de PCl_5 y dejamos que se restablezca el equilibrio.

36.- El metanol se puede sintetizar mediante: $\text{CO}(g) + 2\text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(g) \quad \Delta H > 0$

a.- ¿Cómo será el máximo rendimiento del proceso, a alta o a baja temperatura?

b.- ¿Cómo afecta un cambio en la presión total del sistema?

37.- Los productos de solubilidad del AgCl y Ag_2CrO_4 son $1,6 \cdot 10^{-10}$ y $1,9 \cdot 10^{-12}$, respectivamente. ¿Cuál de los dos es más soluble?

38.- La constante del producto de solubilidad del hidróxido de magnesio es $3 \cdot 10^{-11}$. Calcule

a.- La solubilidad de dicha sustancia.

b.- El pH de la disolución.

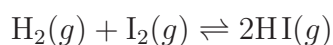
39.- En un recipiente de 250 mL se introducen 0,45 g de N_2O_4 (g) y se calienta hasta 40°C , disociándose en un 42 %. Calcule:

a.- La constante K_c del equilibrio: N_2O_4 (g) \rightleftharpoons 2 NO_2 (g)

b.- La composición de la mezcla si se reduce el volumen del recipiente a la mitad sin variar la temperatura.

40.- Se introduce una mezcla de 0,5 moles de H_2 y 0,5 moles de I_2 en un recipiente de 1 L y se calienta a la temperatura de 430°C . Calcule:

a.- Las concentraciones de I_2 y H_2 en equilibrio si K_c para la reacción:



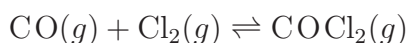
tiene un valor de 54,3.

b.- El valor de K_p a esa temperatura.

- 41.- Cuando en un recipiente cerrado se calienta a 500° C una mezcla gaseosa formada por 9 moles de H₂ y 6 moles de I₂, se forman en el equilibrio 10 moles de HI de acuerdo con el proceso:



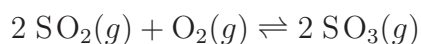
- a.- Calcule la composición en el equilibrio si, a la misma temperatura, se mezclan 5 moles de I₂ y 5 moles de H₂
- b.- Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:
- Cuando el volumen del recipiente se duplica, la cantidad de reactivos se reduce.
 - Cuando aumenta la temperatura, disminuye la presión parcial del HI.
 - El valor de K_p es independiente de la temperatura.
- 42.- Un recipiente cerrado de 1 L de capacidad, en el que previamente se ha realizado el vacío, contiene 1,998 g de yodo sólido. Se calienta hasta 1200° C, temperatura a la cual el yodo se encuentra en estado gaseoso, y, una vez establecido el equilibrio $\text{I}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{I}(g)$, la presión total es de 1,33 atm.
- a.- Calcule el grado de disociación del yodo molecular.
- b.- Determine las constantes K_c y K_p.
- c.- Justifique si el grado de disociación es dependiente o independiente de la concentración.
- 43.- Justifique si se producirá precipitado al mezclar 160 mL de una disolución 0,01 M de Na₂SO₄ con 2450 mL de otra disolución de Ba(NO₃)₂ 0,015 M. K_{ps} (BaSO₄) = 1,1 · 10⁻¹⁰
- 44.- En un reactor de 2,5 L de volumen se introducen 0,6 moles de CS₂ y 0,8 moles de H₂, estableciéndose el equilibrio: $\text{CS}_2(g) + 4 \text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{CH}_4(g) + 2 \text{H}_2\text{S}(g)$. Sabiendo que la concentración de CH₄ en el equilibrio a 300° C es 0,045 mol/L, calcule:
- a.- K_c y K_p a 300° C para dicho equilibrio.
- b.- El grado de disociación del CS₂.
- c.- Indique cómo afectaría al equilibrio un aumento de la presión en el reactor.
- 45.- Se tiene una disolución acuosa conteniendo K₂CrO₄ y KCl en concentraciones 0,2 M y 0,08 M, respectivamente. Se adiciona sobre ella una disolución de AgNO₃. Suponiendo que el volumen no varía con la adición de AgNO₃, determine cuál de las dos sales de plata precipitará en primer lugar. Datos: K_{ps} (Ag₂CrO₄, 25° C) = 2,0 · 10⁻¹²; K_{ps} (AgCl, 25° C) = 1,7 · 10⁻¹⁰
- 46.- En un recipiente cerrado y vacío de 10 L se introducen 2,24 g de CO y 8,52 g de Cl₂. Al calentar hasta 465° C y alcanzarse el equilibrio:



la presión total es de 780 mm de Hg. Calcule:

- a.- Las constantes K_c y K_p a 465°C para dicho equilibrio.
- b.- La composición, en moles, de la mezcla si en las condiciones anteriores añadimos $0,01$ mol de Cl_2 y dejamos que se restablezca el equilibrio.

47.- El dióxido de azufre se oxida según el siguiente equilibrio químico:



Sabiendo que $\Delta H_f^0(\text{SO}_2) = -296 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta H_f^0(\text{SO}_3) = -395 \text{ kJ/mol}$:

- a.- Indique razonadamente cómo afectará al equilibrio un aumento de la temperatura.
- b.- Indique razonadamente cómo afectará al equilibrio un aumento de la presión.
- c.- Indique razonadamente cómo afectará al equilibrio la presencia de un catalizador.
- d.- Calcule el volumen de SO_3 producido a 45°C y 1 atmósfera de presión por cada 64 g de oxígeno consumidos.

48.- En un recipiente de $1,0$ L de capacidad se introducen $1,2$ g de SO_3 y se calienta hasta 830°C , descomponiéndose el SO_3 de acuerdo con la siguiente reacción:



- a.- Sabiendo que en el equilibrio la presión total del recipiente es de 2 atm, calcule K_c .
- b.- Indique razonadamente cómo evolucionaría el equilibrio al aumentar la presión del sistema.

49.- Sabiendo que la entalpía de combustión del carbono para producir CO_2 es igual a -393 kJ/mol :

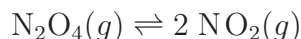
- a.- Calcule la energía liberada en la producción de 150 g de CO_2 si el rendimiento es del 45%
- b.- Indique cómo afectaría al equilibrio de combustión del carbono: i) un aumento de la temperatura del sistema y ii) un aumento en la presión del sistema. Datos: Masas atómicas: $\text{C}=12$, $\text{O}=16 \text{ g/mol}$.

50.- Si la solubilidad en agua a 25°C de CaF_2 es $0,017 \text{ M}$. Calcule:

- a.- La concentración de anión fluoruro, expresada en g/L , en una disolución saturada de CaF_2 .
- b.- La constante del producto de solubilidad de CaF_2 .

Dato: Masa atómica: $\text{F}=19 \text{ g/mol}$

- 51.- En un recipiente de 10 L de capacidad se introducen 55,2 g de N_2O_4 a $75,2^\circ\text{C}$, descomponiéndose de acuerdo con la siguiente reacción:

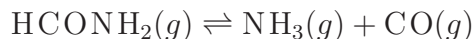


Sabiendo que en el equilibrio la presión total del recipiente es de 1520 mm de mercurio, calcule:

- El número de moles de cada sustancia en el equilibrio.
- El valor de K_p a $75,2^\circ\text{C}$.
- Indique razonadamente cómo afectaría a la concentración de N_2O_4 una disminución del volumen del sistema.

Datos: Masas atómicas: N = 14; O = 16. $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

- 52.- Se mezclan 50 mL de una disolución de NaF de concentración $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ con otros 50 mL de otra disolución que contiene $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ en concentración $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Sabiendo que la constante del producto de solubilidad de BaF_2 es igual a $10^{-5,7}$, indique a través de los cálculos pertinentes si se producirá la precipitación de BaF_2
- 53.- La formamida se descompone según el siguiente equilibrio:



En un recipiente de 5 L se hace vacío y se introducen 112,5 g de HCONH_2 (g) y se calienta hasta 130°C , estableciéndose el equilibrio anterior cuya K_c es igual a 4,8. Calcule:

- El grado de disociación de HCONH_2 .
- El valor de K_p a 130°C

Datos: Masas atómicas: H = 1; C = 12; N = 14; O = 16. $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

Ácidos y bases

- La constante de disociación del ácido cianhídrico es $K = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$. Calcule cuanto valdría la relación entre las concentraciones de cianuro y ácido cianhídrico en una disolución acuosa de $\text{pH} = 9$.
- Prediga, razonadamente, el carácter ácido, básico o neutro que poseerán disoluciones acuosas de las siguientes sales: KCN, NaNO_2 , NH_4Cl , RbNO_3 .
 - El ácido acético es un ácido débil ($K = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/litro}$). Su base conjugada (el anión acetato) ¿Será fuerte o débil ?
 - Calcule el pH de una disolución 0,1 M de acetato de sodio.

- 3.- Responda, razonadamente, si son ciertas o no las siguientes afirmaciones. En caso de no ser ciertas escribálas en sentido correcto.
- a.- Hay sales que al disolverlas en agua conducen a disoluciones de pH ácido.
 - b.- Hay sales que al disolverlas en agua conducen a disoluciones de pH básico.
 - c.- La mezcla equimolecular de un ácido débil y su base conjugada siempre conduce a un pH neutro.
 - d.- Una disolución de $\text{HCl} 10^{-6} \text{ M}$ muestra un pH de 6,00.

4.- Calcule:

- a.- Los gramos de NaOH necesarios para obtener 250 ml de disolución de $\text{pH} = 10$.
- b.- Los gramos de disolución de HCl del 36 % en peso y densidad = 1,2 g/ml que hay que añadir a 250 ml de $\text{NaOH} 0,2 \text{ M}$ para obtener una disolución de $\text{pH} = 3$

Masas atómicas: $\text{Na} = 23$; $\text{O} = 16$; $\text{H} = 1$

- 5.- ¿Cuál es el pH de la disolución resultante de mezclar 25 ml de anilina, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, 0,01 M con 25 ml de HNO_3 0,01 M?. K_b de anilina = $4,2 \cdot 10^{-10} \text{ M}$. Masas atómicas: $\text{C} = 12$; $\text{H} = 1$; $\text{N} = 14$; $\text{O} = 16$
- 6.- Una disolución es 0,2 M en NH_4Cl . ¿Cuál es el pH de la disolución?. K_b para $\text{NH}_3 = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.
- 7.- Explique porqué una disolución de cloruro de amonio tiene un pH menor que 7 y, en cambio, una disolución de acetato de sodio tiene un pH mayor que 7.
- 8.- Se añaden 7 g de amoníaco en la cantidad de agua necesaria para obtener 500 ml de disolución. Calcule:
- a.- El pH de la disolución resultante ($K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,85 \cdot 10^{-5} \text{ M}$)
 - b.- El volumen de ácido sulfúrico 0.1 N necesario para neutralizar 250 ml de la disolución anterior.

Masas atómicas: $\text{N} = 14$; $\text{H} = 1$

- 9.- Concepto de ácido y base de Lewis. Aplique esta idea a la reacción: $\text{BCl}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow$ producto.
- 10.-
- a.- Calcule el pH de una disolución 0.01 M de ácido acético ($K_a = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$).
 - b.- ¿Cuántos ml de agua hay que añadir a 10 ml de $\text{HCl} 10^{-3} \text{ M}$, para obtener el mismo pH que en el apartado anterior?. Suponga que los volúmenes son aditivos.
- 11.-
- a.- Calcule la constante de disociación del ácido nitroso (HNO_2) si una disolución 0.1 M de este ácido tiene un pH de 2.2.

- b.- ¿El valor de esta constante es independiente de la temperatura?
- 12.- Se dispone de dos disoluciones de ácidos de igual concentración. Una contiene ácido acético ($K_a=1.5 \cdot 10^{-5}$ M) y la otra ácido tricloroacético ($K_a=1.5 \cdot 10^{-3}$ M). Indique, sin resolver pero razonado la respuesta, cuál disolución tendrá mayor pH.
- 13.- Se añaden 10 gramos de ácido acético (peso molecular = 60) en la cantidad de agua necesaria para obtener 500 ml de disolución. Calcule:
- a.- El pH de la disolución resultante ($K_a=1.5 \cdot 10^{-5}$ M).
- b.- ¿Qué volumen de hidróxido sódico 0,1 N se necesitará para neutralizar a 250 ml de la disolución?
- 14.- De los ácidos débiles HCOOH y CH_3COOH , el primero es más fuerte que el segundo.
- a.- Escriba sus reacciones de disociación en agua, especificando cuáles son sus bases conjugadas.
- b.- Indique, razonadamente, cuál de las dos bases conjugadas es la más fuerte.
- 15.- Se preparan 100 ml de disolución acuosa de HNO_2 que contienen 1,2 g de este ácido. Calcule:
- a.- El grado de disociación del ácido nitroso.
- b.- El pH de la disolución. Datos: $K_a(\text{HNO}_2) = 5 \cdot 10^{-4}$ M. Masas atómicas: N = 14; O = 16; H = 1.
- 16.- 100 ml de una disolución de ácido acético se mezclan con 50 ml de agua.
- a.- Si el pH resultante es 3, cuál es la concentración inicial de la disolución de ácido?
- b.- Calcule el grado de disociación, en tanto por ciento, del ácido acético, y su concentración sin disociar en el equilibrio.
- 17.- Se adiciona un trozo de sodio de 0,92 g sobre un exceso de agua, obteniéndose una disolución de hidróxido sódico ($\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2$)
- a.- Calcule el volumen de disolución de ácido acético 1 M necesario para neutralizar el NaOH formado.
- b.- Razone si el pH en el punto de equivalencia será ácido, básico o neutro.
- Masas atómicas: Na = 23; O = 16; H = 1
- 18.- En 50 ml de una disolución acuosa de HCl 0,05 M se disuelven 1,5 g de NaCl y se añade agua hasta 150 ml, calcule:
- a.- La concentración de cada uno de los iones.
- b.- El pH de la disolución.

Masas atómicas: Na= 23; Cl= 35,5.

- 19.- a.- Calcule el pH y el grado de disociación de una disolución 0,2 M de acetato sódico. K_a del ácido acético = $1,7 \cdot 10^{-5}$ M.
 b.- Calcule el pH de la disolución que resulta de mezclar 50 ml de la disolución anterior con 150 ml de agua.
- 20.- El pH de una disolución 0,05 M de $\text{Th}(\text{ClO}_4)_4$ es 2,8:
 a.- Calcule la constante de hidrólisis para la reacción $\text{Th}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ThOH}^{3+} + \text{H}^+$.
 b.- ¿Cuál es la $[\text{ThOH}^{3+}]$ en el equilibrio?
- 21.- Rellene las casillas vacías de la siguiente tabla:

Disolución	Temperatura °C	Concentración		pH
		$[\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-]$	
a	10	10^{-6}		
b	60			8
c	60		10^{-3}	10,02
d	10	10^{-5}	$10^{-9,53}$	

- 22.- Para cada uno de los siguientes pares, justifique qué disolución acuosa 0,1 M tiene un pH más alto.
 a.- NH_4Cl y NH_3
 b.- NaCH_3COO y NaCl
 c.- K_2CO_3 y Na_2CO_3
- 23.- En disolución acuosa, el ácido benzoico $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 0,05 M, está ionizado un 3,49 %. Calcule:
 a.- La constante de ionización en agua de dicho ácido.
 b.- El pH de la disolución que se obtiene al diluir en agua 3 ml del ácido 0,05 M hasta un volumen de 10 ml.
 c.- El volumen de KOH 0,1 M necesario para neutralizar 20 ml del ácido 0,05 M.
- 24.- El pH de una disolución de amoníaco 0,01 M es de 10,63. Calcule:
 a.- El valor de K_b
 b.- El pH de la disolución que resulta de diluir con agua 20 ml de la disolución anterior hasta un volumen de 100 ml.
- 25.- En disoluciones de la misma concentración de dos ácidos débiles monoproticos HA y HB, se comprueba que $[\text{A}^-]$ es mayor que $[\text{B}^-]$. Justifique la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes:

- a.- El ácido HA es más fuerte que HB.
- b.- El valor de la constante de disociación del ácido HA es menor que el valor de la constante de disociación de HB.
- c.- El pH de la disolución del ácido HA es mayor que el pH de la disolución del ácido HB.

26.- Calcule:

- a.- El pH de una disolución 0,02 M de ácido nítrico y el de una disolución 0,05 M de NaOH.
- b.- El pH que resulta al mezclar 75 mL de la disolución del ácido con 25 mL de la disolución de la base. Suponga los volúmenes aditivos.

27.- Muchos antiácidos contienen hidróxido de aluminio como ingrediente activo.

- a.- Escriba la reacción ajustada para la reacción de este con el HCl de los jugos gástricos del estómago.
- b.- Determine los gramos de antiácido necesarios para neutralizar 1,5 L de una disolución de HCl cuyo pH es 1,6 si el antiácido contiene un 40 % de hidróxido de aluminio.

Masas atómicas: Al = 27,0 ; O = 16,0 ; H = 1,0.

28.- Se valora una disolución acuosa de ácido acético con hidróxido de sodio.

- a.- Calcule la concentración del ácido sabiendo que 25 mL han necesitado 20 mL de NaOH 0,1 M para alcanzar el punto de equivalencia.
- b.- Razone, haciendo uso de los equilibrios que tengan lugar, si en dicho punto la disolución sería ácida, básica o neutra.
- c.- Calcule el grado de disociación y el pH de la disolución original del ácido. $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$

29.- El ácido acetilsalicílico, $\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_7$, es un ácido débil cuya constante de ionización es $3 \cdot 10^{-5}$. Calcule:

- a.- Los gramos de dicho ácido que hay que disolver en 200 mL de agua para que el pH de la disolución sea 3,0.
- b.- Los gramos de NaOH, del 92 % de riqueza, necesarios para neutralizar 250 mL de la disolución anterior.
- c.- Justifique (sin hacer cálculos numéricos pero haciendo uso de los equilibrios necesarios) el pH en el punto de equivalencia.

Masas atómicas: C = 12,0; H = 1,0; Na = 23,0; O = 16,0

30.- Calcule:

- a.- El pH de una disolución 0,1 M de HCN.
- b.- El pH de una disolución 0,05 M de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- c.- El volumen de la disolución b necesario para neutralizar 30 mL de la disolución a. $K_a(\text{HCN}) = 4,0 \cdot 10^{-10}$

31.- Conteste a las siguientes cuestiones sobre ácido-base:

- a.- Razone si en disolución acuosa HCO_3^- y NH_3 serán ácidos o bases.
- b.- Indique cuales son las bases conjugadas de H_3O^+ y HPO_4^{2-} .

En todos los casos escriba los equilibrios químicos que justifiquen su respuesta.

32.- Se preparan 250 mL de disolución de un ácido monoprótico débil HA, de masa molar 74, disolviendo en agua 0,925 g de este. El pH de la disolución resultante es 6.

- a.- Calcule el grado de disociación del ácido en disolución.
- b.- Calcule el valor de la constante K_a
- c.- ¿Depende el grado de disociación de la concentración del ácido? Razone la respuesta.

33.- Conteste a las siguientes cuestiones sobre ácido-base:

- a.- Indique cuales son los ácidos conjugados de HPO_4^{2-} y OH^- .
- b.- ¿Qué efecto produce la adición de una base a una disolución acuosa de amoníaco? En todos los casos escribir los equilibrios químicos que justifiquen su respuesta.

34.- Calcule:

- a.- El pH de una disolución de HCl del 2 % de riqueza y $1,008 \text{ g.cm}^{-3}$ de densidad.
- b.- La masa de KOH necesaria para preparar 15 L de una disolución de pH 12,90.
- c.- El pH de la disolución resultante obtenida de mezclar 10 mL de la disolución a) y 30 mL de la disolución b).

35.- El pH de una disolución acuosa de hidróxido de potasio es 13. Calcule:

- a.- Los gramos de KOH necesarios para preparar 250 mL de disolución.
- b.- El pH de la disolución obtenida al mezclar 10 mL de la disolución anterior con 10 mL de H_2SO_4 $1,5 \cdot 10^{-1}$ M.
- c.- El volumen de HCl del 8 % de riqueza y $1,038 \text{ g.cm}^{-3}$ de densidad necesarios para neutralizar 150 mL de la disolución de KOH original.

36.- Determine el pH de la disolución obtenida al mezclar 15 mL de HCl 10^{-3} M con 10 mL de NaOH 10^{-2} M.

- 37.- Determine el pH de una disolución de ácido nítrico del 3,0 % de riqueza y 1,015 g.cm⁻³ de densidad.
- 38.- Calcule el pH de una disolución preparada al disolver 0,34 g de NH₃ en 200 mL de agua. $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$
- 39.- 20 mL de NaOH 0,5 M se mezclan con 10 mL de NaOH 0,25 M. Calcule:
- El pH de la disolución resultante
 - El volumen de HCl del 20% de riqueza y 1,056 g/cm⁻³ de densidad necesarios para neutralizar la disolución obtenida.
 - La concentración de la disolución de HCl expresada en molaridad y g/L.

Masas atómicas: H = 1; Cl = 35,5. R = 0,082 atm · L · K⁻¹ · mol⁻¹

- 40.- Se mezclan 500 mL de disolución de HNO₃ cuyo pH es 1,0 con 3 L de disolución de Ba(OH)₂ cuyo pH es 12,0.
- Calcule la concentración molar de todas las especies presentes en las disoluciones del ácido y la base originales.
 - Escriba la reacción de neutralización y calcule el pH resultante considerando que los volúmenes son aditivos.
 - Calcule el pH de la disolución obtenida al mezclar 500 mL de la disolución original de HNO₃ con 6 L de la disolución original de Ba(OH)₂
- 41.- Calcule la constante de disociación del HNO₂ si una disolución 0,1 M presenta un pH de 2,2.
- 42.- Justifique mediante los equilibrios apropiados y sin necesidad de cálculos numéricos, si las disoluciones de las siguientes sustancias tendrán pH ácido, neutro o básico:
- Cianuro sódico, $K_a(\text{HCN}) = 4,8 \cdot 10^{-10}$
 - Nitrato potásico
 - Nitrato amónico, $K_b(\text{NH}_3) = 1,7 \cdot 10^{-5}$
- 43.- Se preparan 100 mL de una disolución de hidróxido amónico diluyendo con agua 2 mL de hidróxido amónico del 30 % en peso y densidad 0,894 g · mL⁻¹. Calcule:
- La concentración de la disolución diluida.
 - El pH de esta disolución ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$)
- 44.- Se dispone de una disolución acuosa 0,01 M de ácido 2-cloroetanoico cuya constante K_a es $1,30 \cdot 10^{-3}$. Calcule:
- El grado de disociación del ácido.
 - El pH de la disolución.

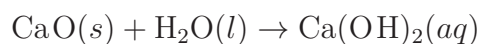
c.- Los gramos de ácido que se necesitarán para preparar 2 L de esta disolución.

Masas atómicas: Cl 35,5; C 12; H 1; O 16

- 45.- Determine la masa de NaOH necesaria para neutralizar 25 mL de una disolución de un ácido monoprotico débil de pH 2,15 que se encuentra disociado en un 7,1 %.
- 46.- Un vinagre comercial tiene una riqueza del 5 % en masa de ácido acético, CH₃COOH, y una densidad $d = 1,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Calcule:
- La molaridad de la disolución en ácido acético.
 - El grado de ionización del ácido y el pH del vinagre.
 - El volumen de KOH 0,5 M necesario para neutralizar 20 mL de vinagre.

Dato: $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$

- 47.- Justifique, para cada uno de los siguientes pares, qué disolución acuosa 0,1 M tiene un pH más alto:
- NaHS o H₂S.
 - NH₄Cl o NaCl.
- 48.- El óxido de calcio reacciona con agua para dar hidróxido de calcio:



- Determine la riqueza de un CaO que, al disolverlo en 250 mL de agua, origina una disolución de pH = 13,6. Considere que el volumen no varía.
 - Calcule el volumen de HNO₃ 0,25 M necesario para neutralizar 25 mL de la disolución anterior.
 - Calcule el pH de la disolución obtenida al mezclar 25 mL de la disolución a) con 50 mL de HNO₃ 0,25 M.
- 49.- Calcule la masa de HNO₂ necesaria para preparar 500 mL de una disolución de pH 3,2, sabiendo que su constante de acidez es $7,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$.
- 50.-
- Calcule el pH de una disolución saturada de Cd(OH)₂.
 - Calcule la solubilidad en mol/L del Cd(OH)₂ a pH 13.
- 51.- Calcule el volumen de una disolución de NaOH 2,0 M necesario para neutralizar 20 mL de una disolución de H₂SO₄ cuya densidad es de 1,84 g/mL y cuya riqueza es del 96 %
- 52.- Justifique, sin realizar cálculos numéricos, si las siguientes disoluciones son ácidas, básicas o neutras, explicando los procesos que tienen lugar:
- Disolución acuosa de cloruro de amonio.

b.- Disolución acuosa de acetato sódico.

53.- Sabiendo que el pH de una disolución acuosa de ácido acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) es igual a 2,7, calcule:

a.- Grado de disociación del ácido en dicha disolución.

b.- Concentración molar del ácido en dicha disolución.

Dato: $K_a(\text{CH}_3\text{-COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$

54.- Calcule el pH de la disolución resultante obtenida al mezclar 20 mL de una disolución de ácido nítrico (HNO_3), del 5 % de riqueza y 1,008 kg/L de densidad, con 40 mL de una disolución de NaOH de pH igual a 13,55. Considere que el volumen de la mezcla de dichas disoluciones es aditivo. Datos: Masas atómicas: H=1; N=14; O=16 g/mol

55.- Una disolución acuosa 0,01 M de ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) presenta un grado de disociación del 8,15 %. Calcule:

a.- Constante de acidez del ácido benzoico.

b.- pH de la disolución.

56.- Calcule el pH de las siguientes disoluciones acuosas:

a.- NaOH $2 \cdot 10^{-5}$ M

b.- CH_3COONa 0,5 M

Dato: $K_a(\text{CH}_3 - \text{COOH}) = 1,85 \cdot 10^{-5}$

57.- Si una disolución acuosa de ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$) de concentración 0,01 M está ionizada al 7,6 %, calcule:

a.- La constante de ionización de dicho ácido.

b.- El pH de dicha disolución.

c.- La concentración de ácido benzoico sin ionizar que se halla presente en el equilibrio.

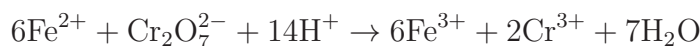
58.- Sea una disolución acuosa $3,2 \cdot 10^{-3}$ M de una sustancia básica M(OH)_2 , que presenta un grado de ionización de 0,58. Calcule:

a.- El pH de dicha disolución.

b.- La constante de basicidad de dicha sustancia.

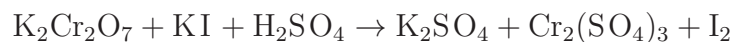
Oxidación y reducción

1.- Una muestra de 5,675 g contiene Fe_2O_3 . El Fe^{2+} de esta muestra se oxida a Fe^{3+} con 12,2 ml de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1467 M en medio ácido:



Calcule:

- a.- La masa de Fe en la muestra
 b.- El porcentaje de Fe_2O_3 en la muestra
- 2.- En una disolución ácida, el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oxida al Fe^{2+} a Fe^{3+} , pasando a $\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$.
- a.- Formule y ajuste la ecuación iónica global.
 b.- Formule y ajuste la ecuación molecular correspondiente a la oxidación de FeSO_4 por $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, dando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2SO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ y H_2O
- 3.- Ajuste la reacción de oxidación-reducción: $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 4.- Sea la reacción sin ajustar:

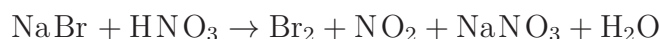


Ajuste la reacción y calcule el volumen mínimo de dicromato potásico 0.1 M que se necesita para obtener 5 g de I_2 .

- 5.- Las reacciones acuosas del ácido cloroso (HClO_2) no son estables y se descomponen espontáneamente dando ácido hipocloroso (HClO) e ion clorato (ClO_3^-).
- a.- Escriba la reacción ajustada por el método del ion electrón para este proceso. Indique la especie que se oxida y la que se reduce.
 b.- A partir de los siguientes potenciales normales justifique la espontaneidad de la reacción: $E^0_{(\text{HClO}_2/\text{HClO})} = +1,65\text{V}$; $E^0_{(\text{ClO}_3^-/\text{HClO}_2)} = +1,21\text{ V}$.
- 6.- El ion nitrato oxidante, en medio ácido, puede ser reducido a nitrito.
- a.- Ajuste la semirreacción redox correspondiente por el método del ion-electrón.
 b.- ¿Cuál es la normalidad de una disolución de nitrato sódico oxidante de 4.25 g/l?

Masas atómicas: Na = 23; N = 14; O = 16

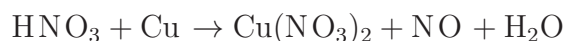
- 7.- El bromuro sódico reacciona con el ácido nítrico, en caliente, según la siguiente ecuación:



- a.- Ajuste esta reacción por el método del ion electrón
 b.- Calcule la masa de bromo que se obtiene cuando 50 g de bromuro de sodio se tratan con 25 g de ácido nítrico.

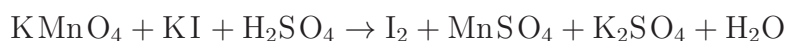
Masas atómicas: Br = 79,9; Na = 23; N = 14; O = 16; H = 1.

- 8.- Ajuste por el método de ion-electrón la reacción:



indicando, de forma justificada, las semirreacciones de oxidación y reducción, la especie oxidante y la especie reductora.

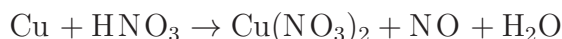
- 9.- Ajuste iónica y molecularmente por el método del ion-electrón la reacción del permanganato potásico (KMnO_4) con ácido clorhídrico para dar, entre otras especies, cloruro de manganeso (II) y cloro.
- 10.- En disolución ácida el clorato potásico (KClO_3) oxida al cloruro de hierro (II) a cloruro de hierro (III), quedando él reducido a cloruro potásico y agua. Ajuste la reacción por el método del ion-electrón y calcule el número de electrones transferidos.
- 11.- Ajuste las siguientes ecuaciones. Identifique al oxidante y al reductor y escriba las correspondientes semireacciones:
- $\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$
 - $\text{Cl}_2 + \text{NaBr} \rightarrow \text{NaCl} + \text{Br}_2$
 - $\text{Si} + \text{F}_2 \rightarrow \text{SiF}_4$
 - $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl}$
- 12.- Dada la siguiente reacción en disolución acuosa:



- Ajuste la reacción, en forma molecular, por el método del ion-electrón.
 - Calcule los litros de disolución 2 M de KMnO_4 necesarios para obtener 1 kg de I_2 .
Masa atómica I = 126,9
- 13.- Para la reacción: $\text{HNO}_3(aq) + \text{C}(s) \rightarrow \text{CO}_2(g) + \text{NO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$
- Ajuste la reacción en, forma molecular, por el método del ion electrón.
 - A partir de los datos de la tabla adjunta determine si el proceso es espontáneo en condiciones estándar.

Sustancia	HNO_3 (aq)	$\text{C}(s)$	CO_2 (g)	NO_2 (g)	$\text{H}_2\text{O}(l)$
ΔH_f^0 ($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-207,3		-393,5	33,84	-285,8
S^0 ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	146,4	5,74	213,74	240,06	69,61

- 14.- Dada la siguiente reacción en disolución acuosa:



- Ajuste la reacción, en forma molecular, por el método del ion-electrón.
 - Determine el volumen de HNO_3 del 68 % de riqueza y densidad $1,4048 \text{ g/cm}^3$ necesario para atacar 10 g de cobre.
- 15.- Dada la siguiente reacción:



- a.- Ajústela, en forma molecular, por el método del ion-electrón.
 b.- Calcule el peso equivalente del agente reductor.

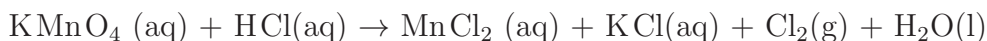
16.- El dicromato potásico reacciona, en medio ácido, con estaño según la siguiente reacción:



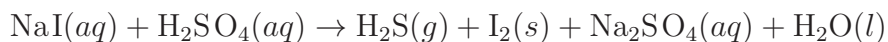
- a.- Ajuste la reacción, en forma molecular, por el método del ion-electrón.
 b.- Determine la masa de CrCl_3 y SnCl_4 obtenidas a partir de 15 g de Sn puro y 45 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
 c.- Determine la riqueza de una aleación de estaño si 1 g de la misma necesita 25 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1 M para reaccionar completamente.
- 17.- Ajuste la siguiente reacción, en forma molecular, por el método del ion electrón:



18.- Para la reacción:



- a.- Ajústela, en forma molecular, por el método del ion-electrón.
 b.- Determine el peso equivalente del agente oxidante.
 c.- Calcule el volumen de Cl_2 , a 700 mm de Hg y 30° , C que se obtiene al hacer reaccionar 150 ml de HCl del 35% de riqueza y densidad $1,17 \text{ g/cm}^3$ con la cantidad necesaria de KMnO_4 .
- 19.- Ajuste la siguiente reacción, en forma molecular, por el método del ion-electrón:



- 20.- Para valorar una muestra de nitrito de potasio impuro se disuelve ésta en 100 mL de agua, se acidula con ácido sulfúrico y se valora con KMnO_4 0,1 M, gastándose 5 mL de la misma. Sabiendo que el nitrito pasa a nitrato y el permanganato a ion Mn^{2+} :
- a.- Escriba y ajuste por el método del ion-electrón la reacción redox que tiene lugar.
 b.- Determine el porcentaje de nitrito de potasio en la muestra inicial, si su masa era de 0,125 g.

21.- El dicromato potásico, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, en medio ácido, oxida a los iones cloruro hasta cloro, reduciéndose a cromo (III).

- a.- Escriba y ajuste por el método del ion-electrón la ecuación iónica que representa el proceso anterior.

- b.- Calcule cuántos litros de cloro, medidos a 20° C y 1,5 atm se pueden obtener si 20 mL de dicromato potásico 0,2 M reaccionan con un exceso de cloruro potásico en medio ácido.

Datos: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ Masa atómica Cl: 35,5.

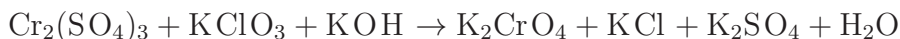
- 22.- El ácido nítrico oxida al Cua Cu^{2+} , y se desprenden vapores nitrosos.
- Escriba la reacción, ajustándola por el método del ion-electrón y suponiendo que el único gas que se desprende es el monóxido de nitrógeno.
 - Indique qué especie química es el oxidante y cuál es el reductor.
 - Calcule la cantidad de ácido nítrico 2 M necesario para disolver 5 g de cobre.

Masa atómica Cu: 63,5

- 23.- Ajuste la siguiente reacción en forma molecular, por el método del ion-electrón



- 24.- Ajuste, en forma molecular, por el método del ion-electrón

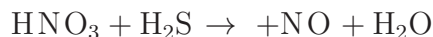


- 25.- Para la reacción siguiente:



- Ajústela por el método del ion-electrón.
- ¿Cuántos gramos de bismutato potásico reaccionan con 200 mL de una disolución 0,02 M de nitrato de manganeso (II).

- 26.- Considere la siguiente reacción química:



- Ajústela por el método del ion-electrón.
- Calcule el volumen de H_2S , medido a 55° C y 780 mm de Hg, necesario para que reaccione con 10 mL de una disolución de HNO_3 de concentración 3 M.

Dato: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K}$

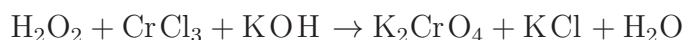
- 27.- Ajuste la siguiente reacción de oxidación-reducción usando el método del ion-electrón:



28.- Ajuste la siguiente reacción de oxidación-reducción usando el método del ion-electrón:



29.- Ajuste la siguiente reacción de oxidación-reducción usando el método del ion-electrón:

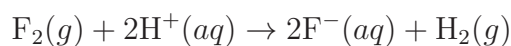
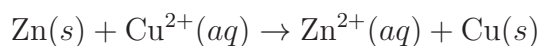
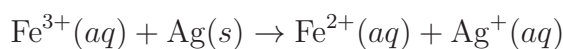
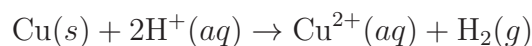
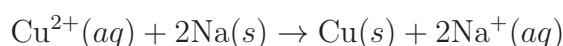
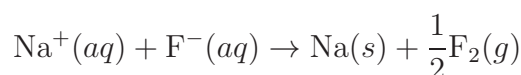


Electroquímica

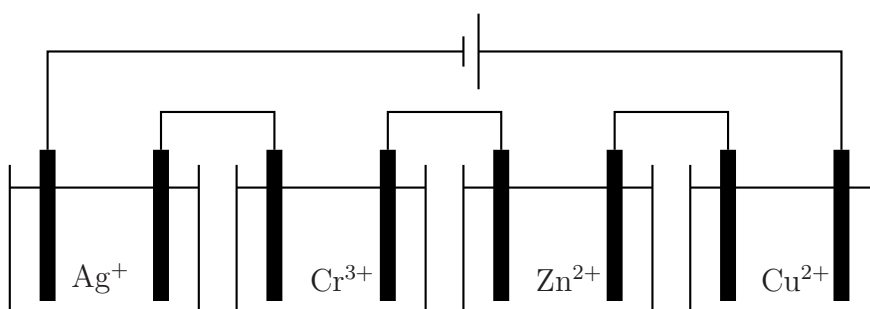
1.- La siguiente tabla recoge los potenciales normales de electrodo de los sistemas dados:

Sistema	E^0
$\text{Na}^+(\text{aq})/\text{Na}(\text{s})$	-2,71
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$	-0,76
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$	+0,34
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0,77
$\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$	+0,80
$\text{F}_2(\text{g})/\text{F}^-(\text{aq})$	+2,65

Explique el sentido en que transcurriría cada una de las siguientes reacciones, suponiendo que reactivos y productos se encuentran en las condiciones de definición del potencial normal. Para simplificar la exposición, explique, en primer lugar, los criterios que piensa aplicar. Después, simplemente, escriba la reacción e indique el sentido, directo o inverso.



2.- Observe la figura: Las cuatro disoluciones se encuentran conectadas en serie.



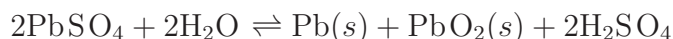
Por ellas circula una cierta cantidad de corriente. Si de la primera disolución se deposita 1g de Ag, ¿qué pesos de los otros iones metálicos se depositarán simultáneamente? ¿cuál es la cantidad de electricidad utilizada, en culombios?. Masas atómicas: Ag= 107,9; Cr= 52 ; Zn= 65,38; Cu= 63,54

3.- Se construye la pila $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$. Indique razonadamente:

- Las semirreacciones y la reacción total que tiene lugar.
- La f.e.m. de la pila.
- La polaridad de cada electrodo.
- Un esquema de como construiría esta pila en el laboratorio

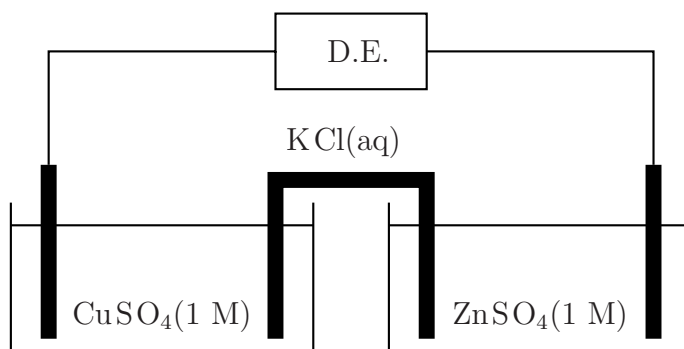
Datos: $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.80\text{V}$ y $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = - 0.76 \text{ V}$

4.- Una batería de automóvil se cargó durante 5 horas con una corriente de 5 A. ¿Qué masas de Pb y de PbO_2 se formaron?



Masas atómicas: Pb= 207,21; O= 16

5.- Para los semisistemas Zn^{2+}/Zn y Cu^{2+}/Cu , los potenciales normales de reducción son, respectivamente, -0,76 y +0,34 V. Considere la figura adjunta, donde D.E. representa un dispositivo eléctrico. Se cierra el circuito mediante un interruptor. Conteste razonadamente a:

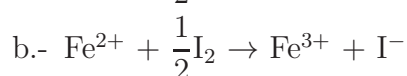
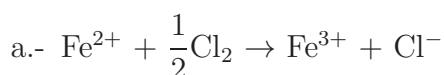


- ¿Qué valor indicará D.E. cuando se trate de un voltímetro?
 - ¿En qué sentido se moverán los electrones en D.E. cuando se trate de una resistencia eléctrica? ¿Qué procesos suceden en los electrodos?
 - ¿Cuál es la variación de energía libre de la reacción global? ¿En qué sentido será espontánea?
 - ¿Cuál es la misión del puente de KCl?
- 6.- a.- Utilizando cloruro sódico fundido como electrolito, calcule la cantidad de sodio que se puede obtener en media hora de electrolisis con una corriente de 15 A.

b.- Escriba las ecuaciones correspondientes a los dos electrodos

7.- Calcule la fuerza electromotriz de la pila: $\text{Cd(s)} | \text{Cd}^{2+}(1\text{M}) || \text{Ag}^{+}(1\text{M}) | \text{Ag(s)}$. Los potenciales de reducción de electrodo son $E^0_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = 0.80\text{V}$ y $E^0_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}} = -0.40\text{V}$. Indique las reacciones que tienen lugar en cada electrodo y el proceso total.

8.- Indique cuáles de los siguientes procesos de oxidación-reducción se van a producir de forma espontánea:



sabiendo que $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77\text{ V}$, $E^0_{\frac{1}{2}\text{I}_2/\text{I}^-} = +0,53\text{ V}$ y $E^0_{\frac{1}{2}\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = +1,36\text{ V}$

9.- Suponga una celda voltaica espontánea (pila). Razone sobre la respuesta correcta a las siguientes preguntas:

a.- Los electrones se desplazan del cátodo al ánodo

b.- Los electrones atraviesan el puente salino

c.- La reducción tiene lugar en el electrodo positivo.

10.- Para cada una de las siguientes electrolisis, calcule:

a.- La masa de cinc metálico depositada en el cátodo al pasar por una disolución acuosa de Zn^{2+} una corriente de 2 amperios durante 30 minutos.

b.- El tiempo necesario para que se depositen 0,6 g de plata tras pasar por una disolución acuosa de nitrato de plata una corriente de 2 amperios.

Datos: $F = 96500\text{ C}$. Masas atómicas: $\text{Zn} = 65,4$; $\text{Ag} = 108$.

11.- Calcule los moles de cloro gas que se producen en la electrolisis de una disolución acuosa concentrada de cloruro sódico si se utiliza una corriente de 2 A durante 8 horas. Masa atómica $\text{Cl} = 35$.

12.- Para la pila formada por un electrodo de cobre ($E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = +0,34\text{ V}$) y otro de zinc ($E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = -0,76\text{ V}$):

a.- Calcule la f.e.m. de la pila

b.- ¿Cuál sería el polo positivo de la pila? Justifique la respuesta

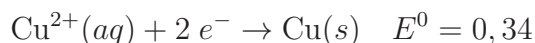
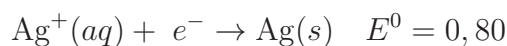
c.- ¿Cuántos gramos de cobre se depositarán, de una disolución de sulfato de cobre acidulada, por la que pasa una corriente de 10 A durante 1 h? Masa atómica: $\text{Cu} = 63,54$.

13.- Se tienen dos cubas electrolíticas conectadas en serie, la primera contiene una disolución de sulfato de níquel (II), y la segunda, una disolución de nitrato de plata. Se hace pasar una corriente continua, depositándose 0,650 g de plata. Calcule:

- a.- Los gramos de níquel que se habrán depositado en la primera cuba.
 b.- La cantidad de corriente que habrá pasado a través de las cubas.
 c.- El tiempo necesario para la deposición si por la pila circula una corriente de 2,5 A.

Masas atómicas: Ag = 107,9; Ni = 58,7 F = 96500 C

- 14.- Dados los potenciales normales de reducción $E^{\circ}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$ y $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$:
- a.- Escriba las semirreacciones y la reacción ajustada de la pila que se puede formar.
 b.- Calcule la fuerza electromotriz de la misma.
- 15.- Dados los potenciales estándar de reducción: $E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ y $E^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$
- a.- Justifique en qué sentido se producirá la reacción: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$
 b.- Indique qué especie actúa como agente oxidante y cuál como agente reductor.
 c.- Ajuste la reacción, en forma molecular, por el método del ion-electrón.
- 16.- Considere las siguientes semirreacciones:



- a.- Justifique cuál es el oxidante más fuerte.
 b.- Justifique cuál es el reductor más fuerte.
 c.- Razone en base a los potenciales normales qué iones pueden ser reducidos por Sn(s).
- 17.- Suponga que construimos una pila basada en los pares Zn^{2+}/Zn y Ag^+/Ag
- a.- Escriba la reacción que transcurre espontáneamente y calcule el potencial de la pila.
 b.- Dibuje dicha pila e indique en el esquema: el electrodo que actúa como ánodo y el que lo hace como cátodo así como las semirreacciones que transcurren en cada uno de ellos.

$E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$

- 18.- Calcule la masa de níquel depositada en el cátodo en la electrolisis del NiCl_2 cuando pasa una corriente de 0,1 A durante 20 horas.
- 19.- Dados los potenciales normales $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,0 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,53 \text{ V}$.
- Prediga qué sucedería si se añade Br_2 a una disolución acuosa de NaI y a otra de NaCl a 25°C .
 - Escriba la(s) reacción(es) química(s) espontánea(s).
- 20.- Indique razonadamente qué sucederá cuando a una disolución de FeSO_4 le añadimos Zn . $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0,44 \text{ V}$
- 21.- Calcule el tiempo necesario para producir 2,79 g de I_2 en el ánodo al pasar una corriente de 1,75 A por una disolución de KI .
- 22.- Si se construye una pila con los elementos Cu/Cu^{2+} y Al/Al^{3+} , cuyos potenciales estándar de reducción son 0,34 y -1,67 V, respectivamente:
- Escriba las reacciones que tienen lugar en cada uno de los electrodos.
 - Reacción global en la pila.
 - Haga un esquema de la pila, indicando todos los elementos necesarios para su funcionamiento.
 - ¿En qué sentido circularán los electrones?
- 23.- Se tiene una disolución acuosa de sulfato de cobre (II).
- Calcule la intensidad de corriente que se necesita pasar a través de la disolución para depositar 5 g de cobre en 30 minutos.
 - ¿Cuántos átomos de cobre se habrán depositado?
- Datos: $N_a = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ átomos} \cdot \text{mol}^{-1}$; $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$. Masa atómica del cobre: 63,5.
- 24.- Los potenciales estándar de reducción de los pares Zn^{2+}/Zn y Fe^{2+}/Fe son, respectivamente, -0,76 y -0,44 V.
- ¿Qué ocurriría si a una disolución de sulfato de hierro (II) le añadimos trocitos de Zn ?
 - ¿Y si le añadimos limaduras de Cu ?
- Datos: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$
- 25.- Dados los siguientes potenciales normales de reducción, elija un agente reductor capaz de reducir Cd^{2+} a Cd , pero no Mg^{2+} a Mg . Escriba la ecuación global correspondiente. $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,18 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}) = -2,87 \text{ V}$; ; $E^\circ(\text{K}^+/\text{K}) = -2,93 \text{ V}$

26.- Dada la siguiente reacción:



:

- a.- Ajústela por el método del ion-electrón.
 - b.- Si quisiéramos construir una pila con esta reacción, indique la semirreacción que tendría lugar en cada electrodo y calcule el potencial normal de dicha pila.
 - c.- Calcule la variación de energía libre de la reacción global de la pila a 25° C y 1 atm de presión.
- 27.- Una celda electrolítica contiene 750 mL de una disolución de CuSO_4 . El paso de una corriente de 1,5 A durante 10 horas consigue depositar todo el cobre de la disolución. Calcule:
- a.- La cantidad de cobre depositado, expresándola en gramos, así como en número de átomos.
 - b.- La molaridad de la disolución inicial de CuSO_4 .
 - c.- La concentración molar de iones Cu^{2+} que queda en disolución si la corriente de 1,5 A se hubiese aplicado solamente durante 1 hora.
- 28.- Sabiendo que los potenciales estándar redox de los pares Fe^{2+}/Fe , Cu^{2+}/Cu y Pb^{2+}/Pb son igual a -0,44; 0,34 y -0,14 V, respectivamente:
- a.- Razone qué ocurrirá al introducir una barra de plomo metálico en disoluciones acuosas de las siguientes sales: i) CuSO_4 , ii) FeSO_4
 - b.- Para la celda galvánica $\text{Fe}|\text{Fe}^{2+}||\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$, indique las reacciones anódica y catódica y calcule su fuerza electromotriz.

Capítulo 2

Estequiometría

1.- De los 1,88 g de CaO, 1,35 son de calcio y 0,53 de oxígeno. Aplicando la ley de las proporciones definidas, tendremos:

$$\frac{1,35 \text{ g Ca}}{0,53 \text{ g O}} = \frac{x \text{ g Ca}}{16 \text{ g O}} \Rightarrow x = \frac{16 \cdot 1,35}{0,53} = \mathbf{40,75}$$

2.-

$$x = 0,05 = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles etanol}}{\text{n}^\circ \text{ moles etanol} + \text{n}^\circ \text{ moles H}_2\text{O}} = \frac{\frac{a}{46}}{\frac{a}{46} + \frac{b}{18}}$$

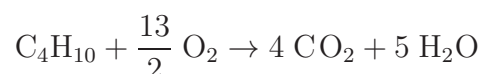
siendo a y b las masas de etanol y agua, cuyos pesos moleculares respectivos son 46 y 18. Al ser la densidad de la disolución de $0,977 \text{ g/cm}^3$, 1 litro de disolución tendrá una masa $m = 0,977 \cdot 1000 = a + b$, por lo que:

$$0,05 = \frac{\frac{a}{46}}{\frac{a}{46} + \frac{b}{18}} \Rightarrow \frac{a}{46} = \frac{0,05a}{46} + \frac{0,05(977 - a)}{18}$$

de donde obtenemos: $a = 115,82 \text{ g}$ de etanol

$$M = \frac{115,82}{46} = \mathbf{2,52} \qquad m = \frac{115,82}{977 - 115,82} = \mathbf{2,92}$$

3.- La reacción de combustión, debidamente ajustada es la siguiente:



a.- Para calcular la masa de agua formada, establecemos la relación:

$$\frac{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}}{12000 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} = \frac{5 \cdot 18 \text{ g H}_2\text{O}}{x \text{ g H}_2\text{O}}$$

de donde se obtiene $x = \mathbf{18620,7 \text{ g}}$

b.- El número de moles de CO_2 se obtendrá de la relación

$$\frac{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}}{12000 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} = \frac{4 \text{ mol CO}_2}{n \text{ mol CO}_2}$$

obteniéndose un valor de n de 827,59 moles. Aplicando la ecuación de los gases perfectos:

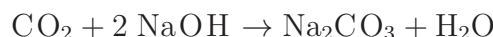
$$0,8 \cdot V = 827,59 \cdot 0,082 \cdot 293 \Rightarrow V = \mathbf{24854,6 \text{ l}}$$

c.- El número de moles de oxígeno se hallará a partir de:

$$\frac{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}}{12000 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} = \frac{6,5 \text{ mol O}_2}{x \text{ mol O}_2} \Rightarrow x = 1344,82 \text{ moles O}_2$$

con lo que el volumen de oxígeno, en C.N. será: $V(\text{O}_2) = 30105,14 \text{ L}$. y el volumen de aire será: $V = 30105,14 \frac{100}{21} = \mathbf{143357,8 \text{ L}}$

d.- La reacción que se producirá será la siguiente:



por lo que por cada mol de CO_2 será precisos 2 moles de NaOH . El número de moles de CO_2 (827,59) lo tomamos del apartado b de este problema, por lo que el número de moles de NaOH necesarios será 1565,18, siendo la masa de $\mathbf{66207,2 \text{ g}}$

4.- La suma de las masas de los dos óxidos de cobre es de 1 g. Si la totalidad del cobre es de 0,839 g, podremos suponer una cantidad de x gramos de cobre procedentes del CuO y $0,839-x$ gramos de Cu procedentes de Cu_2O . Suponiendo una cantidad de y gramos de oxígeno en el CuO y z gramos de O en el Cu_2O , podremos poner, aplicando la ley de las proporciones definidas:

$$\frac{x}{y} = \frac{63,5}{16} \quad y \quad \frac{0,839 - x}{z} = \frac{127}{16}$$

Sabiendo que $0,839 + y + z = 1$, tendremos que $z = 0,161 - y$, por lo que, sustituyendo en las anteriores fracciones:

$$\frac{x}{y} = \frac{63,5}{16} \Rightarrow x = 3,96875y$$

$$\frac{0,839 - 3,96875y}{0,161 - y} = \frac{127}{16}$$

podremos calcular el valor de y , que es de 0,110 g de oxígeno, presentes en el CuO. La masa de cobre en el CuO es $x = 3,96875 \cdot 0,110 = 0,439$ g Cu. Por tanto, la masa de CuO será $0,439 + 0,110 = 0,549$ g, y el tanto por ciento de este óxido en la mezcla:

$$\% = \frac{0,549}{1} 100 = \mathbf{54,9}$$

5.- El número de moles de H_2SO_4 en 50 ml de disolución 0,136 M será $n_1 = 50 \cdot 10^{-3} \cdot 0,136 = 0,0068$, mientras el número de moles en 90 ml de disolución 0,068 M será $n_2 = 90 \cdot 10^{-3} \cdot 0,068 = 0,00612$.

a.- Al mezclar 50 ml de la primera disolución con 70 ml de agua, la molaridad será:

$$M = \frac{0,0068}{0,120} = \mathbf{0,0567}$$

b.- Al mezclar las dos disoluciones, la molaridad será:

$$M = \frac{0,0068 + 0,00612}{0,140} = \mathbf{0,092}$$

6.- A partir del dato de la densidad, podemos hallar la masa de 1 litro de disolución

$$m = 1,17 \cdot 1000 = 1170 \text{ g}$$

De estos 1170 gramos de disolución, $0,49 \cdot 1170$ será los gramos de HF. La molaridad será, por tanto:

$$M = \frac{0,49 \cdot 1170}{\frac{20}{1}} = \mathbf{28,66}$$

Al mezclar 500 ml de este ácido con 1 litro de HF 2M, el número total de moles será $0,5 \cdot 28,66 + 2 = 16,33$. Si suponemos que los volúmenes son aditivos, tendremos que:

$$M = \frac{16,33}{1,5} = \mathbf{10,89}$$

7.- El hidrocarburo C_xH_y al quemarse produce 3,96 g de CO_2 , en los cuales, habrá una cantidad de carbono: $g C = \frac{3,96 \cdot 12}{44} = 1,08$. De la misma forma, en 0,81 g de agua habrá una cantidad de hidrógeno dada por: $g H = \frac{0,81 \cdot 2}{18} = 0,09$. La fórmula empírica se halla de la forma:

$$\begin{cases} \frac{1,08}{12} = 0,09 \\ \frac{0,09}{1} = 0,09 \end{cases}$$

Al ser los dos valores iguales, se deduce que la fórmula empírica del compuesto es CH. Dado que el peso molecular es 78, tendremos:

$$\text{P.m. (CH)}_n = n \cdot 13 = 78$$

de donde $n = 6$ y la fórmula molecular del compuesto es **C₆H₆**

- 8.- El número de moles de KOH será: $n = \frac{54,9}{56,1} = 0,9786$ moles. A partir de la densidad, podemos hallar el volumen de la disolución de la forma:

$$V = \frac{500 + 54,9}{1,09} = 509,08 \text{ cm}^3$$

La molaridad será, por tanto: $M = \frac{0,9786}{0,509} = \mathbf{1,922}$

Para preparar 500 ml de disolución 0,1 M, necesitaremos un número n de moles, que calculamos así:

$$0,1 = \frac{n}{0,5} \Rightarrow n = 0,05 \text{ moles}$$

Dado que la molaridad de la disolución de partida es 1,922, tendremos que: $1,922 \cdot V = 0,05$, de donde $V = \mathbf{26 \text{ cm}^3}$

50 ml de la primera disolución contendrán una cantidad de moles de: $50 \cdot 10^{-3} \cdot 1,922 = 0,0961$, mientras que 40 ml de la segunda disolución contendrán: $40 \cdot 10^{-3} \cdot 0,82 = 0,0328$. El número total de moles será la suma de ambos, es decir, 0,1289. De esta forma, la molaridad será:

$$M = \frac{0,1289}{0,1} = \mathbf{1,289}$$

- 9.- La fórmula empírica del compuesto se halla de la siguiente forma:

$$\begin{cases} \frac{85,7}{12} = 7,14 \rightarrow \frac{7,14}{7,14} = 1 \\ \frac{14,3}{1} = 14,3 \rightarrow \frac{14,3}{7,14} \simeq 2 \end{cases}$$

por lo que la fórmula empírica es CH₂. Teniendo en cuenta que la fórmula molecular es (CH₂)_n y que el peso molecular es 42, tendremos: $(12+2) \cdot n = 42$, de donde $n = 3$, siendo la fórmula molecular: **C₃H₆**

- 10.- a.- Al quemar 2 g de un hidrocarburo C_xH_y se producen 9,11 gramos de CO₂ y H₂O. Si llamamos x a los gramos de hidrógeno y $2-x$ a la masa de carbono, tendremos:

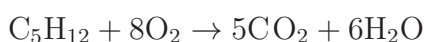
$$\text{g CO}_2 = \frac{(2-x) \cdot 44}{12} = 7,33 - 3,67x \quad \text{y} \quad \text{g H}_2\text{O} = \frac{x \cdot 18}{12} = 9x$$

$$7,33 - 3,67x + 9x = 9,11 \Rightarrow x = 0,334 \text{ g H} \quad 2 - x = 1,667 \text{ g C}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C : \frac{1,667}{12} = 0,1388 \rightarrow \frac{0,1388}{0,1388} = 1 \\ H : \frac{0,334}{1} = 0,334 \rightarrow \frac{0,334}{0,1388} \simeq 2,4 \end{array} \right.$$

El menor número entero que multiplicado por 2,4 nos da otro número entero es 5, por lo que la fórmula del compuesto es: C_5H_{12}

b.- La reacción de combustión de este hidrocarburo es la siguiente:



Los gramos de C obtenidos son 1,667, de donde se obtiene la masa de H_2CO_3 de la forma: $\frac{1,667 \cdot 62}{12} = 8,61$. El número de moles de H_2CO_3 será $\frac{8,61}{62} = 0,14$, que equivalen a 0,28 equivalentes. De esta forma, tendremos:

$$0,28 = 0,5 \cdot V \text{ y } V = \mathbf{0,56 \text{ l}}$$

11.- Si suponemos un número de moles de soluto de 0,5, la masa de disolvente, en este caso el agua, será de 1 kg, por lo que el número de moles de disolvente será:

$$n = \frac{1000}{18} = 55,55$$

La fracción molar será, por tanto:

$$x = \frac{0,5}{0,5 + 55,55} = \mathbf{8,92 \cdot 10^{-3}}$$

12.- Los datos de presión, volumen y temperatura nos permiten conocer el peso molecular del compuesto:

$$0,974 \cdot 62,7 \cdot 10^{-3} = \frac{0,322}{P.m.} 0,082 \cdot 373 \Rightarrow P.m. = 161,26$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C : \frac{65,43}{12} = 5,45 \rightarrow \frac{5,45}{1,822} \simeq 3 \\ O : \frac{29,16}{16} = 1,822 \rightarrow \frac{1,822}{1,822} = 1 \\ H : \frac{5,5}{1} = 5,5 \rightarrow \frac{5,5}{1,822} \simeq 3 \end{array} \right.$$

La fórmula empírica del compuesto es $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}$, por lo que, para hallar la fórmula molecular, tendremos: $55 \cdot n = 161,26$, de donde $n \simeq 3$, siendo la fórmula molecular $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3$

- 13.- La masa de disolución de ácido que se encuentra en un volumen de 100 ml es de 119 g. La cantidad de ácido presente en dicha masa será el 26 %, es decir, 30,94 g. El número de equivalentes de ácido será: $n = \frac{30,94}{49} = 0,63$. Suponiendo los volúmenes aditivos, tendremos que:

$$3 = \frac{0,63}{0,1 + V}$$

De donde se obtiene que $V = 110 \text{ cm}^3$

- 14.- a.- De los 6,00 gramos de dióxido de carbono, habrá una cantidad de carbono dada por: masa C = $6 \cdot 12/44 = 1,636$, mientras que la masa de hidrógeno será: masa H = $2,46 \cdot 2/18 = 0,273$. La masa de azufre será la diferencia $3 - (1,636 + 0,273) = 1,091$. Al dividir cada una de estas masas por la correspondiente masa atómica, tendremos:

$$\frac{1,636}{12} = 0,136 \quad \frac{0,273}{1} = 0,273 \quad \frac{1,091}{32} = 0,034$$

Al dividir cada uno de estos resultados por el menor de ellos, obtenemos:

$$\frac{0,136}{0,034} = 4 \quad \frac{0,273}{0,034} = 8 \quad \frac{0,034}{0,034} = 1$$

De donde se deduce que la fórmula empírica del compuesto es $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$

- b.- La masa molecular del compuesto se obtiene aplicando la ecuación de los gases perfectos:

$$0,485 \cdot 1,13 = \frac{1,5}{P.m.} \cdot 0,082 \cdot 393 \Rightarrow P.m. = 88,20$$

Teniendo en cuenta que la fórmula molecular puede ponerse de la forma $(\text{C}_4\text{H}_8\text{S})_n$, tendremos que $88 \cdot n = 88,2$, por lo que $n = 1$ y la fórmula molecular será la misma que la fórmula empírica, es decir: $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$

- 15.- A partir de la definición de molaridad, podemos poner:

$$M = \frac{n^\circ \text{ moles}}{L \text{ disolución}} \Rightarrow 0,2 = \frac{n^\circ \text{ moles}}{0,25} \quad \text{y} \quad n^\circ \text{ moles} = 0,05$$

La masa de NaOH se obtendrá multiplicando el n° de moles por la masa molecular (40), por lo que $m = 0,05 \cdot 40 = 2 \text{ g}$ de NaOH puro.

La masa de NaOH del 93 % de pureza será: $m = \frac{100 \cdot 2}{93} = 2,15 \text{ g}$

- 16.- A partir de 1,176 g de ácido ascórbico se producen 1,763 g de CO_2 , que contienen $1,763 \cdot 12/44 = 0,481 \text{ g}$ de carbono, y $0,483 \text{ g}$ de H_2O , que contienen a su vez $0,483 \cdot 2/18 = 0,0537 \text{ g}$ de H. La cantidad de oxígeno se obtendrá de la diferencia $1,176 - (0,481 + 0,0537) = 0,614$.

a.- La composición centesimal del ácido ascórbico será:

$$\%C = \frac{0,481}{1,176} 100 = 40,90 \quad \%H = \frac{0,0537}{1,176} 100 = 4,57 \quad \%O = \frac{0,614}{1,176} 100 = 52,21$$

b.- Para hallarla fórmula empírica tomamos:

$$\left\{ \begin{array}{l} C : \frac{40,90}{12} = 3,408 \\ H : \frac{4,57}{1} = 4,57 \\ O : \frac{54,53}{16} = 3,408 \end{array} \right.$$

Al dividir todos los valores por el menor, obtendremos: 1; 1,34 y 1, respectivamente, con lo que al multiplicar por 3 para obtener números próximos a valores enteros, tendremos que la fórmula empírica será $C_3H_4O_3$

17.- Teniendo en cuenta que la molaridad es el cociente entre el número de moles de soluto y los litros de disolución, el n° de moles será el producto $V \cdot M = 0,25 \cdot 0,5 = 0,125$ moles de ácido, correspondientes a $0,125 \cdot 36,5 = 4,562$ g de HCl. Teniendo en cuenta que la riqueza en HCl de la disolución de partida es del 36 %, la masa de disolución necesaria será $4,562 \cdot 100 / 36 = 12,67$ g de disolución concentrada. Por último, el volumen de dicha disolución lo obtendremos de :

$$V = \frac{m}{d} = \frac{12,67}{1,18} = \mathbf{10,74 \text{ ml}}$$

18.- Sabiendo que 1 g del compuesto ocupa un volumen de un litro en las condiciones indicadas, tendremos, al aplicar la ecuación de los gases, $PV = nRT$:

$$\frac{333}{760} \cdot 1 = \frac{1}{Pm} \cdot 0,082 \cdot 473 \Rightarrow Pm = \frac{0,082 \cdot 473 \cdot 760}{333} = 88,52$$

A partir del 10 g del compuesto se obtienen 0,455 moles de CO_2 , equivalentes a $0,455 \cdot 44 = 20$ g de CO_2 que a su vez contienen $20 \cdot 12 / 44 = 5,455$ g de C. De forma análoga, los 0,455 moles de agua corresponderán a $0,455 \cdot 18 = 8,19$ g de H_2O , de los cuales $8,19 \cdot 2 / 18 = 0,91$ g será de hidrógeno. La fórmula empírica saldrá de:

$$\left\{ \begin{array}{l} C : \frac{5,455}{12} = 0,455 \\ H : \frac{0,91}{1} = 0,91 \\ O : \frac{10 - (5,455 + 0,91)}{16} = 0,227 \end{array} \right.$$

Dividiendo los tres valores obtenidos por el menor de todos ellos, obtendremos los valores respectivos 2, 4 y 1, con lo que la fórmula empírica del compuesto será $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Para hallar la fórmula molecular, multiplicaremos el producto de la masa correspondiente a la fórmula empírica (24+4+16) por un número n e igualaremos al peso molecular, es decir:

$$44 \cdot n = 88,52$$

Despejando, obtenemos un valor de $n \approx 2$, con lo que la fórmula molecular será $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

- 19.- Las masas moleculares de las especies que hacemos intervenir en los cálculos son las siguientes:



150 mg de KI equivalen a $0,15/166 = 9,04 \cdot 10^{-4}$ moles de KI, mientras que los 20 ml de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ equivalen a $0,02 \cdot 0,02 = 4 \cdot 10^{-4}$ moles de nitrato de plomo (II). Lo primero que debemos hacer es determinar cuál es el reactivo limitante:

$$\frac{1 \text{ mol de } \text{Pb}(\text{NO}_3)_2}{4 \cdot 10^{-4} \text{ mol de } \text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = \frac{2 \text{ mol de KI}}{x \text{ mol de KI}}$$

obteniéndose $x = 8 \cdot 10^{-4}$ moles de KI. De aquí se deduce que el reactivo limitante es el $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. A partir de estos datos, tendremos:

- Por cada mol de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ se formará 1 mol de PbI_2 y 2 moles de KNO_3 , por lo que se formarán $4 \cdot 10^{-4}$ moles de PbI_2 y $8 \cdot 10^{-4}$ moles de KNO_3 , que equivaldrán, respectivamente a **0,185 g** de ioduro de plomo (II) y **0,081 g** de nitrato de potasio.
- Del apartado anterior se deduce que sobran $9,04 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-4}$ moles de KI, que corresponden a $1,04 \cdot 10^{-4} \cdot 166 = \mathbf{0,017 \text{ g de KI}}$
- 300 mg de PbI_2 equivalen a $0,3/461 = 6,5 \cdot 10^{-4}$ moles, por lo que se necesitará el mismo número de moles de nitrato de plomo (II). Si tenemos en cuenta que la molaridad es el cociente entre el número de moles y los litros de disolución:

$$V = \frac{n^\circ \text{ moles}}{M} = \frac{6,5 \cdot 10^{-4}}{0,02} = 0,0325 \text{ l}$$

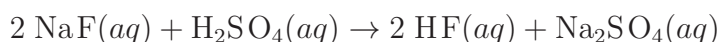
al ser el rendimiento del 90%, se necesitarán $6,5 \cdot 10^{-4} \cdot 100/90 = 7,22 \cdot 10^{-4}$ moles, siendo el volumen de disolución:

$$V = \frac{7,22 \cdot 10^{-4}}{0,02} = \mathbf{0,036 \text{ l}}$$

- 20.- Sabiendo que la molaridad es el cociente entre el número de moles de soluto y el volumen de disolución, el número de moles de NaOH vendrá dado por: $n = 0,25 \cdot 0,25 = 0,0625$, que corresponden a una masa $m = 0,0625 \cdot 40 = 2,5 \text{ g}$ de NaOH puro. La masa de NaOH del 80% de riqueza vendrá dada por:

$$m = \frac{2,5 \cdot 100}{80} = \mathbf{3,125 \text{ g}}$$

21.- a.- Para la reacción:



podemos plantear la siguiente relación numérica:

$$\frac{2 \cdot 42 \text{ g de NaF}}{225 \text{ g de NaF}} = \frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{x \text{ g H}_2\text{SO}_4}$$

Siendo 42 y 98 las masas moleculares de NaF y H₂SO₄, respectivamente, y 225, el 90 % de los 250 g de NaF mencionados en el enunciado del problema.

De esta relación, se obtiene un valor de 262,5 g de H₂SO₄ puro, , que corresponden a $262,5 \frac{100}{96} = 273,44$ g del ácido utilizado. El volumen de este ácido se hallará de la forma:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{273,44}{1,80} = \mathbf{151,91 \text{ cm}^3}$$

b.- Tomando un volumen de 1 L de ácido, su masa será de $1000 \cdot 1,8 = 1800$ g, de los cuales, un 96 % será de ácido puro, es decir, 1728 g. De esta forma, tendremos:

$$\text{g/L} = \frac{1728}{1} = \mathbf{1728}$$

$$M = \frac{1728/98}{1} = \mathbf{17,63}$$

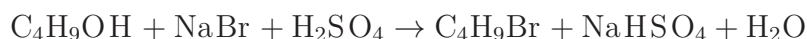
c.- Tomando los 225 g de NaF puro, podremos plantear la siguiente igualdad:

$$\frac{2 \cdot 42 \text{ g de NaF}}{225 \text{ g de NaF}} = \frac{142 \text{ g de Na}_2\text{SO}_4}{x \text{ g de Na}_2\text{SO}_4}$$

De donde obtenemos $x = 380,35$ g de Na₂SO₄, para un rendimiento del 100 % (142 es la masa molecular del Na₂SO₄). Al ser el rendimiento de un 85 %, la masa de Na₂SO₄ obtenida será:

$$m = \frac{380,35 \cdot 85}{100} = \mathbf{323,30 \text{ g}}$$

22.- a.- Para la reacción:



Disponemos de 15 g de C₄H₉OH, 26 g de NaBr y $0,125 \cdot 2 \cdot 98 = 24,5$ g de H₂SO₄. Conociendo las masas moleculares de estas tres especies, 74, 103 y 98 g/mol, respectivamente, podremos establecer las siguientes relaciones numéricas:

$$\frac{74 \text{ g de C}_4\text{H}_9\text{OH}}{15 \text{ g de C}_4\text{H}_9\text{OH}} = \frac{103 \text{ g de NaBr}}{x \text{ g de NaBr}} \quad \text{obteniéndose } x = 20,88 < 26$$

Con lo que hay un exceso de NaBr

$$\frac{74 \text{ g de C}_4\text{H}_9\text{OH}}{15 \text{ g de C}_4\text{H}_9\text{OH}} = \frac{98 \text{ g de H}_2\text{SO}_4}{y \text{ g de H}_2\text{SO}_4} \quad \text{obteniéndose } y = 19,86 < 24,5$$

Existiendo un exceso de H₂SO₄

- b.- Para hacer los cálculos, tomaremos el reactivo limitante. La cantidad teórica de C_4H_9Br que se obtendría sale de:

$$\frac{74 \text{ g de } C_4H_9OH}{15 \text{ g de } C_4H_9OH} = \frac{137 \text{ g de } C_4H_9Br}{z \text{ g de } C_4H_9Br}$$

Despejando, se obtiene $z = 27,77 \text{ g}$, con lo que el rendimiento será:

$$r = \frac{21}{27,77} 100 = \mathbf{75,62\%}$$

- c.- La cantidad de $NaHSO_4$, suponiendo un rendimiento del 100 % se obtendrá a partir de la siguiente relación numérica:

$$\frac{74 \text{ g de } C_4H_9OH}{15 \text{ g de } C_4H_9OH} = \frac{120 \text{ g de } NaHSO_4}{x \text{ g de } NaHSO_4}$$

Obteniéndose $x = 24,32 \text{ g}$. Si tomamos como rendimiento de la reacción el calculado en el apartado anterior, la cantidad de $NaHSO_4$ obtenida será:

$$m = \frac{24,32 \cdot 75,62}{100} = \mathbf{18,39 \text{ g}}$$

- 23.- a.- A partir del 0,436 g del compuesto se obtienen 0,958 g de CO_2 , equivalentes a $0,958 \cdot 12/44 = 0,261 \text{ g}$ de C. De forma análoga, los 0,522 g de agua corresponderán a $0,522 \cdot 2/18 = 0,058 \text{ g}$ será de hidrógeno. La masa de oxígeno se obtendrá mediante la expresión $m(O_2) = 0,436 - (0,261 + 0,058) = 0,117 \text{ g}$ La fórmula empírica saldrá de:

$$\left\{ \begin{array}{l} C : \frac{0,261}{12} = 0,0217 \\ H : \frac{0,058}{1} = 0,058 \\ O : \frac{0,117}{16} = 7,31 \cdot 10^{-3} \end{array} \right.$$

Dividiendo los tres valores obtenidos por el menor de todos ellos, obtendremos los valores respectivos 3, 8 y 1, con lo que la fórmula empírica del compuesto será C_3H_8O

- b.- Un mol de gas en condiciones normales equivale a un volumen de 22,4 L. La masa molecular será, por tanto, $P. m. = 22,4 \cdot 2,679 \simeq 60 \text{ g/mol}$. Para hallar la fórmula molecular, $(C_3H_8O)_n$, hacemos: $(36 + 8 + 16) n = P.m. = 60$, obteniéndose $n = 1$, con lo que la fórmula molecular coincidirá con la fórmula empírica.
- 24.- a.- Procedemos, en primer lugar, a determinar cuál es el reactivo limitante. Para ello, planteamos la siguiente relación:

$$\frac{65,4 \text{ g de } Zn}{5 \text{ g de } Zn} = \frac{98 \text{ g de } H_2SO_4}{x \text{ g de } H_2SO_4}$$

Obteniéndose que se precisaría una masa de ácido sulfúrico de 7,49 g. 250 mL de dicho ácido 1,8 M contienen $0,25 \cdot 1,8 \cdot 98 = 44,1$ g de éste, con lo que hay exceso del mismo. El reactivo limitante será, pues, el cinc. Así pues, podremos plantear la siguiente relación:

$$\frac{65,4 \text{ g de Zn}}{5 \text{ g de Zn}} = \frac{161,4 \text{ g de ZnSO}_4}{x \text{ g de ZnSO}_4} \Rightarrow x = \mathbf{12,34 \text{ g de ZnSO}_4}$$

(suponiendo un rendimiento del 100 %). Para un rendimiento del 85 %, la masa de sulfato de cinc será: $m = 12,34 \cdot 0,85 = \mathbf{10,49 \text{ g}}$.

b.- Para calcular el el volumen de hidrógeno, tendremos:

$$\frac{65,4 \text{ g de Zn}}{5 \text{ g de Zn}} = \frac{1 \text{ mol de H}_2}{x \text{ mol de H}_2}$$

Obteniéndose 0,076 moles de H₂ (con un rendimiento del 100 %) y $0,076 \cdot 0,85 = 0,065$ moles de H₂, para un rendimiento del 85 %. Por último, aplicando la ecuación de los gases, tendremos:

$$\frac{745}{760} V = 0,065 \cdot 0,082 \cdot 298$$

Resultando $V = \mathbf{1,62 \text{ L}}$.

25.- Dividiendo cada uno de los porcentajes entre la masa atómica respectiva, tendremos:

$$\text{C} : \frac{40}{12} = 3,333 \quad \text{H} : \frac{6,67}{1} = 6,67 \quad \text{O} : \frac{53,33}{16} = 3,333$$

Dividiendo cada uno de estos valores por el menor de todos, obtenemos:

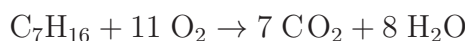
$$\text{C} : \frac{3,333}{3,333} = 1 \quad \text{H} : \frac{6,67}{3,333} \simeq 2 \quad \text{O} : \frac{3,333}{3,333} = 1$$

La fórmula empírica será, por tanto, **CH₂O**. Para hallar la fórmula molecular, podemos poner:

$$180 = n(1 \cdot 12 + 2 \cdot 1 + 1 \cdot 16)$$

Despejando, obtenemos $n = 6$, con lo que la fórmula molecular será **C₆H₁₂O₆**

26.- a.- Para la reacción ajustada:



podemos establecer la siguiente relación:

$$\frac{100 \text{ g de C}_7\text{H}_{16}}{0,5 \text{ g de C}_7\text{H}_{16}} = \frac{7 \cdot 22,4 \text{ L de CO}_2}{x \text{ L de CO}_2}$$

Despejando, obtendremos que $x = 0,784$ L de CO₂. El rendimiento de la reacción se calculará así:

$$r = \frac{0,65}{0,784} 100 = \mathbf{82,91 \%}$$

b.- El número de moles correspondientes a 0,5 g del compuesto será:

$$n = \frac{0,5}{100} = 5 \cdot 10^{-3}$$

Con lo que el número de moléculas será:

$$n \cdot N_A = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = \mathbf{3,01 \cdot 10^{21}} \text{ moléculas}$$

27.- a.- La molaridad de la disolución de HCl es:

$$M = \frac{10 \cdot 1,15 \cdot 0,30 / 36,5}{1,5} = \mathbf{0,063}$$

b.- El pH tendrá el valor:

$$pH = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,063 = \mathbf{1,20}$$

Capítulo 3

El átomo: Sistema periódico

- 1.-
 - a.- Se trata de un no metal, al estar situado en la parte derecha de la tabla periódica.
 - b.- Se encuentra en el periodo 5 y en el grupo VII A. Su símbolo es I.
 - c.- Cualquiera de los elementos que se encuentren por encima de él dentro de su grupo, por ejemplo F y Cl.
 - d.- CaI_2 e I_2
- 2.-
 - a.- Es la energía que hay que suministrar para separar un electrón de un átomo
 - b.- Al bajar en un grupo de la tabla periódica, la primera energía de ionización disminuye.
 - c.- El orden decreciente es Ar, Cl y K.
- 3.-
 - a.- $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^2$
 - b.- Pertenece a la fila 4, periodo IV B
 - c.- Los iones de cargas +2 y +4
- 4.- Se trata del principio de exclusión de Pauli y de la regla de Hund, de la máxima multiplicidad.
- 5.- Al avanzar dentro de un periodo disminuye el radio atómico, puesto que aumenta el número atómico y el último nivel ocupado no varía, siendo más atraídos los electrones externos cuando mayor sea el número atómico. Al aumentar el número atómico dentro de un grupo, aumenta la distancia de los electrones más externos al núcleo, con lo que aumenta el radio atómico. La energía de ionización disminuye cuanto mayor sea el radio atómico dentro de un grupo y dentro de un periodo, al ser el electrón más externo menos atraído y necesitarse, por tanto, menos energía para separarlo del átomo.
- 6.-
 - a.- $Z = 30: 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}$ Grupo II B, Periodo 4
 $Z = 35: 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^5$ Grupo VII A, Periodo 4

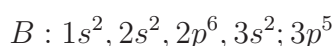
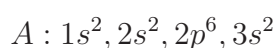
- b.- El elemento de $Z = 30$ (Zn) formará consigo mismo un enlace metálico. El de $Z = 35$ (Br) formará enlace covalente consigo mismo, mientras que ambos darán lugar a la formación de un enlace iónico
- 7.- a.- N: $1s^2, 2s^2, 2p^3$
 Br: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}4p^5$
 Fe: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^7$
 Fe^{2+} : $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^5$
- b.- No, puesto que el único electrón que queda en cada uno de los casos estará más atraído por el núcleo cuanto mayor sea el número atómico de este, por lo que la mayor energía de ionización corresponderá al ion Be^{2+} y la menor al He
- 8.- Los criterios que deben cumplirse son el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund.
- 9.- Sr: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2$
 Ti: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2$
 Al: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^1$
 K: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1$
- 10.- a) Cl; b) P; c) Sb; d) Ca; e) Na
- 11.- a.- La primera energía de ionización disminuye hacia la izquierda a lo largo de un periodo y hacia abajo a lo largo de un grupo.
 b.- El radio atómico disminuye hacia la derecha a lo largo de un periodo y hacia arriba a lo largo de un grupo.
- 12.- K: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1$
 Mn: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^5$
 Cu: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1, 3d^{10}$
 Rb: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^1$
- 13.- $Z=11: 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$ (Na)
 $Z=12: 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2$ (Mg)
 $Z=13: 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^1$ (Al)
 $Z=15: 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^3$ (P)
 $Z=17: 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^5$ (Cl)
 Los enlaces formados por Na, Mg y Al con el Cl (NaCl, MgCl₂ y AlCl₃, respectivamente), tienen carácter iónico, mientras el formado por P y Cl (PCl₃) tiene carácter covalente.
- 14.- a.- Todos ellos poseen el mismo número de electrones (10)
 b.- La respectivas cargas nucleares son 11,8,12,9,7 y 13
 c.- El orden creciente de radio iónico es: $Al^{3+} < Mg^{2+} < Na^+ < F^- < O^{2-} < N^{3-}$

- 15.- a.- Corresponden a un mismo nivel principal de energía, pero la energía de cada uno de ellos es ligeramente distinta de la de los otros.
 b.- El número de orbitales depende de los valores del número cuántico m . Al ser $l=2$ para los orbitales d, m toma los valores 2,1,0,-1 y -2, es decir, cinco valores diferentes, correspondientes a cada uno de los cinco orbitales d.

16.- a) **II**; b) **I**; c) **I**; d) **II**; e) **I**; f) **II**; g) **II**; h) **I**

- 17.- a.- No se cumple la regla de Hund (no se ocupa el mayor número de orbitales posibles).
 b.- No se cumple el principio de exclusión de Pauli.
 c.- No se cumple la regla de Hund (los tres electrones p no poseen el mismo número cuántico s)
 d.- Igual que a)

- 18.- a.- Las configuraciones electrónicas de A y B son las siguientes:



- b.- El elemento B posee la mayor energía de ionización, al encontrarse más a la derecha en la tabla periódica y en la misma fila que el elemento A.
 c.- El elemento A puede adquirir configuración de gas noble perdiendo dos electrones, mientras que el elemento B adquiriría dicha configuración aceptando un electrón. De esta forma, podría producirse un enlace iónico entre dos átomos de B y uno de A, por lo que la fórmula del compuesto sería AB_2
- 19.- a.- $ns^2 np^4$
 b.- Es la energía que hay que suministrar a un átomo para hacerle perder un electrón. El oxígeno es el elemento de mayor energía de ionización, puesto que sus electrones externos son más atraídos que en el resto de los elementos del grupo.
 c.- Es la energía desprendida al ser captado un electrón por parte de un átomo. De la misma forma que en el caso anterior, el oxígeno es el elemento de mayor afinidad electrónica, pues al aumentar la distancia al núcleo, la atracción sobre el electrón por parte de aquel es menor.
- 20.- a.- Es posible en un estado excitado, pues uno de los electrones 2p pasa al nivel 3s.
 b.- Es posible. Se encuentra en el estado fundamental.
 c.- No es posible, pues en el nivel 2 no existen orbitales d.
- 21.- ■ $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2, 4d^5$
 ■ $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6$

- $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$
- $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2, 4d^{10}, 5p^6, 6s^2, 4f^{14}6p^3$

22.- La configuración electrónica será: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^5$ y se encontrará en el periodo 4 y grupo VII A de la tabla periódica. El poder oxidante será elevado, pues tiene tendencia a captar electrones, mientras que no posee carácter metálico, por la situación antes indicada en la tabla periódica.

23.- a.- Se trata de un metal, pues está situado en la columna II A de la tabla periódica.
 b.- $n = 5; l = 0; M = 0; s = \pm 1/2$
 c.- El elemento podría ser el $[\text{Xe}]6s^2$, pues la energía de ionización disminuye al descender a la largo de un grupo.

24.- a.- La afirmación es correcta.
 b.- La frase es incorrecta, pues su valencia más probable es +1.
 c.- La afirmación es incorrecta, pues la línea correspondería al espectro de *absorción*.

25.- a.- El primer átomo tiene un número atómico $Z = 35$ y un número másico $A = 80$ ($35 + 45$), mientras que para el segundo átomo, $Z = 20$ y $A = 40$.
 b.- Será más electronegativo el elemento que esté situado más a la derecha en la tabla periódica. Teniendo en cuenta que las respectivas configuraciones electrónicas son:

$$Z = 35 : 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^5$$

$$Z = 20 : 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2$$

el elemento más electronegativo es el de número atómico 35.

c.- El primer elemento puede actuar con valencias $\pm 1, 1, 3, 5$ y 7 (está situado en la columna VII A), mientras que la valencia del segundo será 2 (se encuentra en la columna II A)

26.- Las respectivas configuraciones electrónicas son:

$$Z = 9 : 1s^2, 2s^2, 2p^5$$

$$Z = 10 : 1s^2, 2s^2, 2p^6$$

$$Z = 11 : 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$$

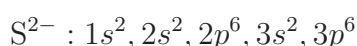
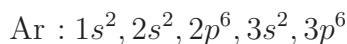
$$Z = 12 : 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2$$

$$Z = 13 : 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^1$$

- a.- El elemento de número atómico 10.
- b.- El elemento de número atómico 9.
- c.- El elemento de número atómico 11

d.- El elemento de número atómico 13

27.- Teniendo en cuenta las respectivas configuraciones electrónicas:



- a.- La afirmación es correcta.
- b.- La afirmación es falsa: el número de protones es 18 para el Ar y 16 para el S^{2-} .
- c.- La afirmación es correcta, pues el Ar tiene una estructura estable, con 8 e^- en su último nivel, mientras que el S tiene 6.
- 28.- a.- El grupo 14 es el que está encabezado por el C. Teniendo en cuenta que el carácter metálico aumenta al bajar en un grupo, el elemento de mayor carácter metálico en el grupo 14 será el **Pb**
- b.- El radio atómico disminuye a lo largo de un periodo al desplazarnos de izquierda a derecha, por lo que el elemento del tercer periodo con un mayor radio atómico será el **Na**
- 29.- a.- Son correctas las representaciones a) y c) . La b) no lo es por no cumplirse el Principio de exclusión de Pauli.
- b.- De las dos representaciones válidas, la a) representa el estado fundamental y la c) el estado excitado pues, en esta última, se promociona un electrón del subnivel 2s a uno de los subniveles 2p.
- 30.- La configuración de la capa de valencia de los elementos del grupo 16 es ns^2, np^4 . La afinidad electrónica aumenta a medida que nos desplazamos hacia arriba en este grupo. Así, por ejemplo, la afinidad electrónica del oxígeno es superior a la del azufre.
- 31.- a.- Se trata de los elementos Nitrógeno ($Z = 7$) y Fósforo ($Z = 15$)
- b.- La configuración electrónica de estos elemento es, respectivamente:
 $Z = 7: 1s^2, 2s^2; 2p^3$ y $Z = 15: 1s^2, 2s^2; 2p^6; 3s^2$
- c.- 1) El nitrógeno ($Z = 7$) posee tres orbitales p conteniendo un electrón cada uno de ellos, pudiendo formarse tres enlaces covalentes, lo que justificaría la valencia 3.
- 2) El último nivel del fósforo es el 3. Si nos fijamos en la correspondiente configuración electrónica, veremos que, al igual que el nitrógeno, posee tres electrones desapareados, lo que justifica su valencia 3. Por otra parte, en el nivel 3 pueden existir orbitales d, pudiéndose promocionar un electrón del subnivel $3s^2$ a uno de los orbitales 3d, quedando así los cinco electrones desapareados, justificándose, por tanto, la valencia 5.
- 32.- a.- X: grupo 13, periodo 2. Y: grupo 17, periodo 2. Z: grupo 2, periodo 3.

- b.- La electronegatividad disminuye en el orden $Y > X > Z$, puesto que esta propiedad disminuye de izquierda a derecha de la tabla periódica.
- c.- La mayor energía de ionización corresponderá al elemento que posea mayor número de electrones en su último nivel, es decir, al elemento Y.
- 33.- La configuración electrónica corresponde al potasio, por lo tanto:
- a.- Tiene tendencia a ceder electrones, es decir, a oxidarse, por lo que se trata de un elemento reductor. La afirmación es, pues, falsa.
- b.- La electronegatividad aumenta de izquierda a derecha en la tabla periódica. Al encontrarse el potasio en la parte izquierda de aquella periódica y el cloro en la derecha, la afirmación es también falsa.
- 34.- a.- Se define electronegatividad como la tendencia de un elemento a atraer hacia sí los electrones compartidos con otro en un enlace. El elemento B presenta mayor valor de electronegatividad, al encontrarse más a la derecha que el elemento A en la Tabla Periódica
- b.- El elemento A (Al) presenta carácter metálico, mientras que el elemento B (S), presenta carácter no metálico.
- 35.- a.- La configuración de X será: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$, con lo que la configuración del ion X^{2-} será: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$, que coincide con la del gas noble Kr
- b.- Para un electrón 4s, sus números cuánticos serán: $n = 4$; $l = 0$; $m = 0$ y $s = +1/2$ ó $-1/2$.
- 36.- a.- $Z = 16$: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^4$. El elemento es el azufre, S.
 $Z = 37$: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^1$. El elemento es el rubidio, Rb.
- b.- La capa de valencia para el S es la tercera, siendo 6 el número de electrones de dicha capa. Para el rubidio, su capa de valencia es la 5, siendo 1 el número de sus electrones de valencia. Los números de oxidación más importantes para estos elementos son -2 (S) y $+1$ (Rb).
- c.- El enlace formado entre ambos será de tipo iónico, de la forma $2 Rb^+ S^{2-}$ dada su elevada diferencia de electronegatividades
- 37.- a.- A: $[Ar]4s^1$: Grupo 1, periodo 4. Símbolo: K
 B: $[Ne]3s^2, 3p^1$: Grupo 13, periodo 3. Símbolo: Al
 C: $[Ar]4s^2, 3d^{10}, 4p^5$: Grupo 17, periodo 4. Símbolo: Br
- b.- La mayor energía de ionización corresponde al elemento situado más a la derecha, puesto que su tendencia es a captar electrones, en lugar de cederlos. Así pues, el orden de mayor a menor energía de ionización será: $Br > Al > K$
- c.- La electronegatividad varía de la misma forma que la energía de ionización, por tanto, el orden de menor a mayor electronegatividad será $K < Al < Br$

- 38.- a.- Al estar los electrones distribuidos en orden creciente de energía, según el Principio del Aufbau, el átomo se encuentra en su estado fundamental.
- b.- La afirmación no es correcta, pues la estructura del último nivel para los halógenos es $ns^2 np^5$, mientras que para este elemento, la estructura del último nivel es $ns^2 np^4$
- c.- El conjunto de números cuánticos no es posible, pues el número cuántico m , cuyo valor en el conjunto mencionado es 2, no puede ser superior al número cuántico l (de valor 1)
- d.- La energía de ionización aumenta al desplazarnos horizontalmente de izquierda a derecha de la tabla Periódica. Por tanto, la afirmación es falsa.
- 39.- a.- Verdadera: El ion Ca^{2+} tiene dos electrones menos que el átomo de Ca. Al tener los respectivos núcleos la misma carga positiva, la fuerza de atracción sobre los electrones del ion calcio es mayor, con lo que el tamaño disminuye con respecto al del átomo neutro
- b.- Verdadera: El número de protones viene dado por el número atómico, 11 en ambos casos.
- c.- Verdadera: la configuración electrónica para el último nivel de los átomos del grupo 17 de la Tabla Periódica es $ns^2 np^5$
- d.- Falsa: El tipo de orbital viene dado por el valor del número cuántico l que, para un valor 3, como se indica, corresponde a orbitales de tipo f en lugar de orbitales d
- 40.- a.- A: grupo 15, B: grupo 16, C: grupo 17,
- b.- El radio atómico aumenta de derecha a izquierda a lo largo de un periodo debido a que disminuye la atracción de los electrones más externos por parte del núcleo, que poseerá una menor carga positiva. De esta forma los radios atómicos quedarán ordenados de la forma: $r_C < r_B < r_A$.
- c.- La afinidad electrónica aumenta de izquierda a derecha a lo largo de un periodo al tender los átomos situados más a la derecha a alcanzar estructura de gas noble captando electrones. Así pues, las afinidades electrónicas quedarán ordenadas de la forma: $A_e(A) < A_e(B) < A_e(C)$
- 41.- El número de ondas se calcula con la expresión:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 1,097 \cdot 10^{-7} \left(1 - \frac{1}{9} \right) = 9,751 \cdot 10^6 m^{-1}$$

a.-

$$\lambda = \frac{1}{9,751 \cdot 10^6} = \mathbf{1,025 \cdot 10^{-7} m}$$

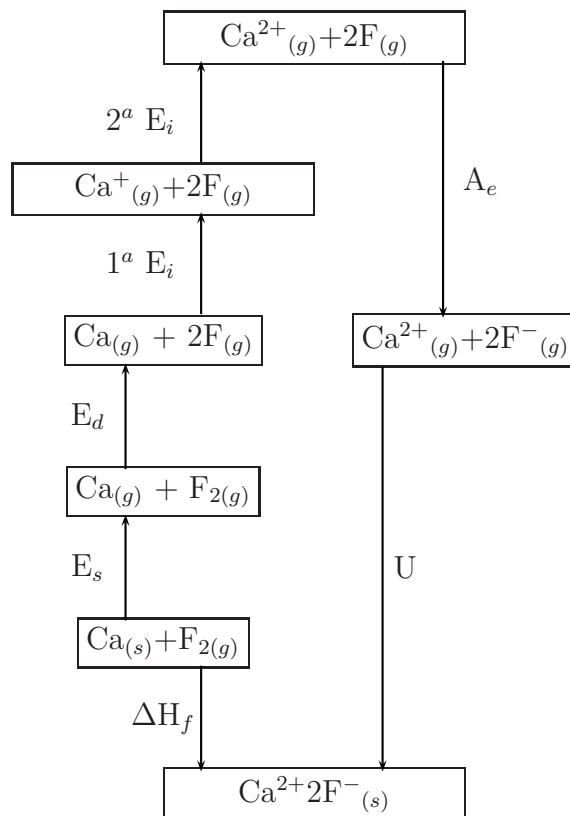
b.- La energía viene dada por:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{1,025 \cdot 10^{-7}} = \mathbf{1,94 \cdot 10^{-18} J}$$

Capítulo 4

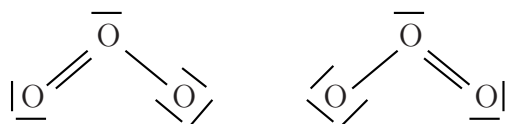
El enlace químico

- 1.- La molécula de H_2O tendrá forma angular, al existir cuatro pares de electrones de valencia, dos de ellos no compartidos. La molécula de NH_3 tendrá forma de pirámide trigonal, al existir cuatro pares de electrones de valencia (uno de ellos solitario). Por último, la molécula de CH_4 tendrá forma de tetraedro, al existir cuatro pares de electrones de valencia, ninguno de ellos no compartido.
- 2.- El ciclo de Born - Haber correspondiente a la formación del CaF_2 puede ser representado de la siguiente forma:



De donde se deduce que $U = \Delta H_f - (E_s + E_d + 1^a E_i + 2^a E_i + 2 \cdot A_e)$

3.- La molécula de ozono es angular, pudiendo ser representada por el siguiente esquema:



El ángulo tendrá un valor aproximado de 117° . Teniendo en cuenta que todos los enlaces son O-O, la molécula será apolar a pesar de ser angular.

4.- a.- A partir de las expresiones

$$rmv = \frac{nh}{2\pi} \quad \frac{KZe^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad \text{y} \quad E = -\frac{KZe^2}{r} + \frac{1}{2}mv^2$$

podemos obtener la siguiente expresión de la energía:

$$E = -\frac{2\pi^2mZ^2e^4}{n^2h^2}$$

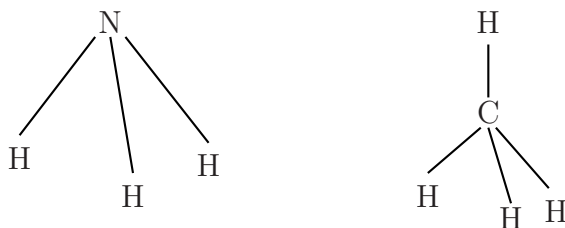
b.- La energía correspondiente a esta transición será:

$$\Delta E = \frac{2\pi^2mZ^2e^4}{h^2} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Teniendo en cuenta, además, que $E = h\nu$, la frecuencia se podrá hallar como:

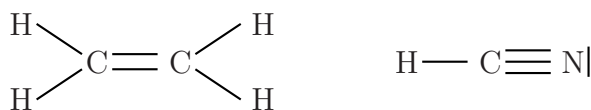
$$\nu = \frac{1}{h} \frac{2\pi^2mZ^2e^4}{h^2} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) = \frac{2\pi^2mZ^2e^4}{h^3} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

5.- a.- Las moléculas de metano y amoníaco tienen las estructuras siguientes:

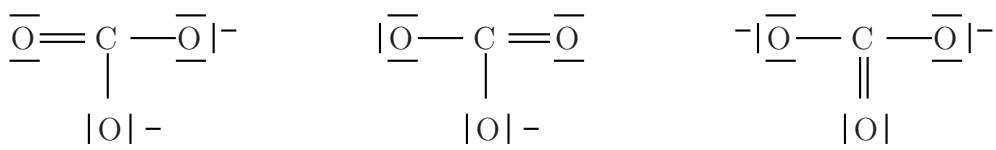
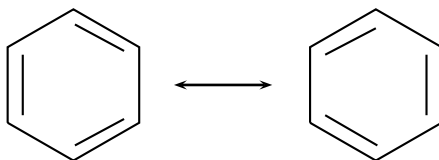


de las cuales se deduce que el momento dipolar del metano es nulo, mientras que el del amoníaco es $\neq 0$

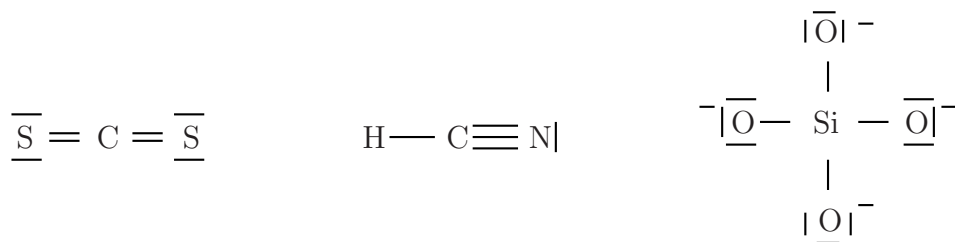
b.- Las estructuras de Lewis de C_2H_6 y HCN son, respectivamente:



c.- Las estructuras resonantes de benceno y CO_3^{2-} son las siguientes:



6.- Las estructuras de Lewis de estos tres compuestos son las siguientes:



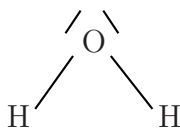
7.- Al ser apolar la molécula de dióxido de carbono deberá deducirse que es lineal, puesto que cada uno de los enlaces C-O es polar. Por el contrario, el hecho de que la molécula de agua sea polar indica que la forma de la misma es angular, pues, de no ser así, el momento dipolar resultante será nulo.

8.- a.- Únicamente en la molécula de CCl_4

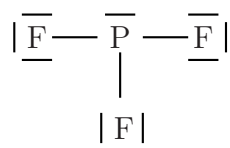
b.- En todas, salvo N_2 y CCl_4

c.-

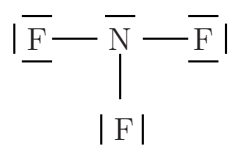
9.- a.- La estructura de Lewis de la molécula de agua es la siguiente:



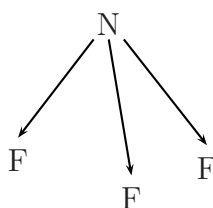
Mientras que la del trifluoruro de fósforo es:



- b.- El mayor punto de ebullición corresponderá al agua, debido a la existencia de enlaces por puente de hidrógeno entre sus moléculas.
- c.- La molécula de agua será angular, mientras que la del PF_3 tendrá forma de pirámide trigonal. El ángulo en ambos casos será menor que el correspondiente al tetraedro ($\simeq 109^\circ$), siendo el del enlace H-O-H de, aproximadamente, 104° y de 107° el del F-P-F
- 10.- La energía reticular se puede definir como la energía que se libera al formar una estructura cristalina a partir de los correspondientes iones en fase gaseosa. La energía reticular se puede calcular utilizando el ciclo de Born - Haber (ver ejercicio 2 de este capítulo).
- 11.- La molécula de BF_3 tendrá forma triangular, al existir tres pares de electrones de valencia. La molécula de NH_3 tendrá forma de pirámide trigonal, al existir cuatro pares de electrones de valencia (uno de ellos solitario). Por último, la molécula de CH_4 tendrá forma de tetraedro, al existir cuatro pares de electrones de valencia, ninguno de ellos no compartido.
- 12.- a.- La estructura de Lewis es la siguiente:

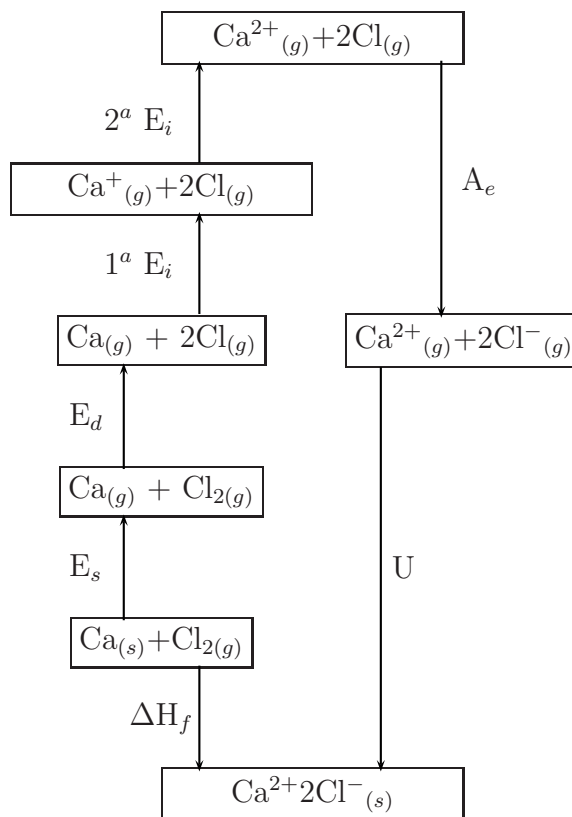


- b.- La molécula tendrá forma de pirámide trigonal, pues de los cuatro pares de electrones de valencia, uno es solitario.
- c.- Según la geometría de la molécula:



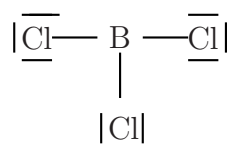
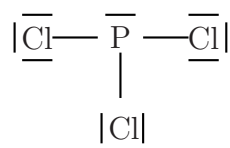
El momento dipolar resultante no es nulo, de lo que se deduce que la molécula es polar.

- 13.- a.- Una característica de los compuestos iónicos es su solubilidad en agua. El cloruro sódico posee enlace iónico.
- b.- El hierro presenta un enlace metálico por lo que, debido a la nube electrónica característica de este enlace, es un buen conductor de la electricidad.
- c.- En general, los compuestos covalentes presentan bajo punto de fusión. El metano es un compuesto covalente que se presenta en condiciones normales en estado gaseoso.
- 14.- a.- HCl
- b.- KCl
- c.- Na
- d.- Si
- e.- CH₄
- f.- CH₃OH
- 15.- a.- El oxígeno posee dos pares de electrones sin compartir, el nitrógeno uno y el carbono ninguno.
- b.- En el caso del agua, al haber cuatro pares de electrones, la estructura debería ser tetraédrica, pero al haber solamente dos enlaces H-O, la forma de la molécula será angular. En el caso del amoníaco (también con cuatro pares de electrones), al haber tres enlaces, la forma de la molécula será piramidal. Para el CO₂, al existir dos pares, la molécula será lineal.
- c.- El agua y el amoníaco son polares, debido a que la suma de los momentos dipolares de sus enlaces no puede ser nula. En cambio, la molécula de dióxido de carbono es apolar, al ser nula la suma de los momentos dipolares de sus enlaces.
- 16.- a.- El orden es el siguiente: KCl > CaCl₂ > CaO, puesto que el carácter iónico disminuye en este orden.
- b.- El ciclo de Born - Haber correspondiente a la formación del CaF₂ puede ser representado de la siguiente forma:

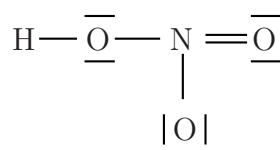


c.- $U = \Delta H_f - (E_s + E_d + 1^a E_i + 2^a E_i + 2 \cdot A_e) = -796 - 2(-349) - 178 - 244 - 590 - 1146 = -2256 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

- 17.- a.- El I_2 presenta enlace covalente; el NaCl , iónico; el H_2O presenta enlace covalente y el hierro, enlace metálico
- b.- En el caso de iodo, la interacción corresponde a las fuerzas de Van der Waals. Para el cloruro de sodio, la energía reticular. Para el agua, los enlaces por puente de hidrógeno.
- c.- En estado sólido conduce el hierro debido a la movilidad de los electrones de su nube electrónica. En estado fundido lo hará el NaCl debido a la existencia de iones no sujetos a una estructura cristalina. No conducirán en ningún caso el I_2 y el H_2O .
- 18.- a.- De las estructuras de Lewis de estas sustancias se deduce que en el H-CHO existe un doble enlace entre el carbono y el oxígeno, por lo que la menor longitud de enlace carbono-oxígeno se dará en este compuesto.
- b.- El CH_3OH es el único de estos compuestos que puede formar enlaces por puente de H, ya que existe un enlace O-H que no se produce en los otros compuestos.
- 19.- a.- Las estructuras de Lewis de estos dos compuestos son las siguientes:



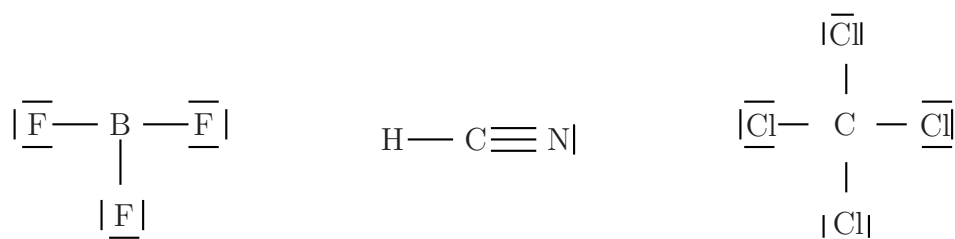
- b.- La molécula de tricloruro de boro tiene forma trigonal, con los tres enlaces formando ángulos de 120° entre sí, por lo que el momento dipolar de la molécula es nulo. La molécula de tricloruro de fósforo tiene forma piramidal, por lo que el momento dipolar no será nulo.
- c.- En el primer caso, la hibridación para el B es de tipo sp^2 , mientras que para el P es sp^3 .
- 20.- a.- La afirmación es parcialmente correcta, puesto que los metales son sólidos conductores de la electricidad pero no son solubles en agua.
- b.- La frase es correcta, pues se trata de un compuesto iónico.
- c.- La afirmación es incorrecta, pues los sólidos covalentes tienen puntos de fusión muy elevados.
- 21.- a.- El agua tiene un mayor punto de ebullición que el sulfuro de hidrógeno porque en el primer compuesto se producen enlaces por puente de hidrógeno. En el sulfuro de hidrógeno, el azufre no posee la suficiente electronegatividad para dar lugar a este tipo de enlaces
- b.- El $C_{20}H_{42}$ tiene un mayor punto de ebullición que el C_4H_{10} debido a la mayor longitud de la cadena en el primer hidrocarburo, lo que tiene como consecuencia una mayor intensidad de las fuerzas de Van der Waals que se traduce en un aumento en el punto de ebullición.
- 22.- a.- En el diamante se forman enlaces covalentes entre los átomos de C, por lo que será éste el tipo de enlace que se rompa.
- b.- El NaCl es un compuesto iónico, por lo que la disolución en agua implica la ruptura de un enlace iónico.
- 23.- a.- La estructura de Lewis para el HNO_3 puede ser representada de la siguiente forma:



- b.- Existen dos enlaces sencillos N-O, un enlace sencillo O-H y un enlace doble N=O

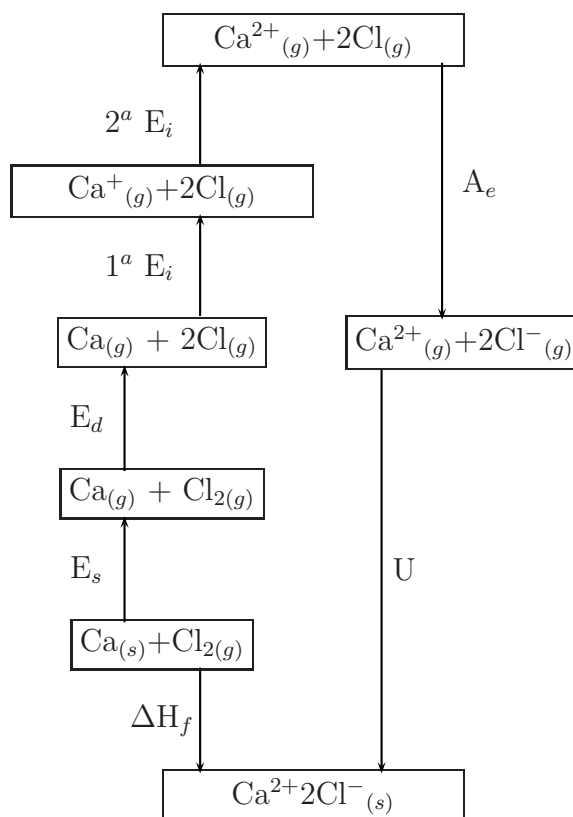
24.- Un ejemplo de sólido covalente lo constituye el carbono, en sus variedades grafito o diamante, mientras que un ejemplo de sólido molecular puede ser el yodo. En el primer caso, la interacción que debe romperse para pasar del estado sólido al estado líquido es el propio enlace covalente, de gran intensidad, por lo que este tipo de sustancias presentará un punto de fusión muy alto. En el segundo caso, la interacción que se rompe es la debida a las fuerzas de Van der Waals, de una intensidad mucho menor, por lo que el punto de fusión será, para este tipo de compuestos, muy inferior al de los sólidos covalentes.

25.- a.- Las estructuras de Lewis correspondientes a cada uno de estos compuestos son las siguientes:



b.- El tetracloruro de carbono será apolar, si bien cada uno de sus enlaces presenta carácter polar. Teniendo en cuenta que cada enlace C-Cl forma un ángulo aproximado de 109° con respecto a cada uno de los otros, la suma de los vectores momento dipolar para todos los enlaces es nula. En el caso del cianuro de hidrógeno, la molécula es polar pues el momento dipolar del enlace carbono nitrógeno y el del enlace carbono-hidrógeno tienen valores diferentes. Al ser lineal la molécula, la suma de los dos vectores momento dipolar no es nula. Por último, para el trifluoruro de boro, la situación es similar a la del tetracloruro de carbono. En este caso, todos los vectores momento dipolar tienen el mismo valor y, al formar cada enlace B-F un ángulo de 120° con cada uno de los otros, la suma de los vectores momento dipolar es nula. La molécula es, por tanto, apolar.

26.- El ciclo de Born - Haber correspondiente a la formación del CaF_2 puede ser representado de la siguiente forma:



$$U = \Delta H_f - (E_s + E_d + 1^a E_i + 2^a E_i + 2 \cdot A_e) = -796 - 2(-349) - 178 - 244 - 590 - 1146 = -2256 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

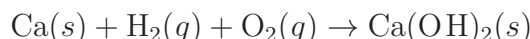
- 27.- a.- Dadas las configuraciones electrónicas respectivas para el B: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^1$, N: $1s^2, 2s^2, 2p^3$ y Be: $1s^2$, podemos ver que el número de pares de electrones sin compartir es cero, uno y cero, respectivamente
- b.- La hibridación del átomo central es sp^2 , para el B, por lo que la geometría de la molécula es trigonal plana, sp^3 , para el N (la molécula es piramidal trigonal) y sp para el berilio (molécula lineal).
- 28.- a.- Las sustancias metálicas son buenas conductoras del calor y de la electricidad. De las cuatro citadas, el Al es la que posee enlace metálico, cumpliendo, por tanto, la condición.
- b.- El enlace por puente de hidrógeno es característico de las moléculas formadas por un elemento con alta electronegatividad y el hidrógeno. Esto se da en el caso del NH_3 .
- c.- El C (diamante) presenta un punto de fusión muy elevado, al tratarse de una sustancia covalente que forma una red cristalina.
- d.- Las sustancias iónicas conducen la electricidad tanto fundidas como en disolución acuosa. Por tanto, la respuesta es MgCl_2

- 29.- a.- Los compuestos citados son covalentes apolares en todos los casos. No obstante, según bajamos en una columna de la tabla periódica, el tamaño de los átomos (y el de las moléculas diatómicas que forman) se hace mayor. Cuanto mayor es la molécula, más fácilmente podrá polarizarse, dando lugar a dipolos temporales y a la consecuente aparición de fuerzas entre dichos dipolos. De esta forma se explica que los halógenos de menor masa molecular (flúor y cloro) sean gaseosos, mientras que el bromo es líquido y el yodo (de mayor masa molecular) es sólido.
- b.- Debido a la mayor electronegatividad del átomo de oxígeno con respecto al del azufre, entre las moléculas de agua pueden formarse enlaces por puente de hidrógeno, lo que no sucede entre las moléculas de H_2S . De esta forma, se explica el estado líquido del agua y gaseoso del sulfuro de hidrógeno en las condiciones indicadas.
- 30.- a.- Del mayor punto de ebullición para el etanol se debe a la formación de enlaces por puente de hidrógeno entre las moléculas de este compuesto, debido a la elevada diferencia de electronegatividad entre el átomo de oxígeno y el de hidrógeno que forman el grupo hidroxilo. Para el dimetileter, no existen enlaces O - H, por lo que no puede darse el enlace antes mencionado.
- b.- En la molécula de agua, se produce una hibridación del tipo sp^3 , siendo ocupados dos de los orbitales híbridos por sendos pares de electrones no enlazados. La molécula es angular, con un ángulo de enlace de $104,5^\circ$ (algo inferior al ángulo tetraédrico, de $109,5^\circ$ debido a la repulsión ejercida por los dos pares de electrones antes citados). En el caso del SO_2 , la hibridación para los orbitales del S es del tipo sp^2 . Uno de los orbitales híbridos está ocupado por un par de electrones no enlazados. La forma de la molécula será angular, con un ángulo entre los enlaces cercano a los 120° (inferior a este valor debido a la repulsión del par de electrones antes indicado).
- 31.- a.- Verdadera: La temperatura de ebullición aumenta con el tamaño del hidrocarburo, debido a la existencia de fuerzas intermoleculares de mayor intensidad
- b.- Falsa: se trata de una molécula covalente apolar.
- c.- Verdadera: un ion negativo de un elemento tiene mayor radio que aquel, puesto que el número de protones es el mismo y el de electrones es superior.

Capítulo 5

Termoquímica

1.- Aplicando la ley de Hess, la entalpía de formación del hidróxido de calcio:



se obtendría sumando algebraicamente las entalpías de las tres ecuaciones dadas, es decir:

$$\Delta H_f^0 = -68,3 - 15,3 - 151,8 = \mathbf{-235,4 \text{ KJ/mol}}$$

2.- La reacción será espontánea cuando $\Delta G < 0$. Al cumplirse que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, si $\Delta H < 0$ y $T = 0$, se cumplirá que $\Delta G < 0$, con lo que la reacción será espontánea.

3.- El paso **1** corresponde a la ionización del Na, por lo que la energía correspondiente será de 496 KJ/mol. En el paso **2** se produce la ionización del cloro, por lo que la energía de este proceso será de - 348 KJ/mol. La energía correspondiente al paso **3** será la suma algebraica de la energía de ionización y la afinidad electrónica, es decir, 148 KJ/mol. Al paso **5** le corresponde una energía igual a la energía reticular, es decir, -790 KJ/mol, mientras que al paso **4** le corresponderá una energía de $-790 + 148 = -642$ KJ/mol

4.- a.- $\Delta H_f^0 = -487,0 - 285,8 - (-277,6) = -495,2$. La reacción es exotérmica.
 $\Delta S^0 = 159,8 + 70 - 160,7 - 205 = -135,9$ J/K·mol. Se produce una disminución de entropía.

b.- $\Delta G^0 = -495,2 - 298(-135,9/1000) = \mathbf{-454,70 \text{ KJ/mol}}$. La reacción es espontánea, al ser $\Delta G^0 < 0$. La reacción podría dejar de ser espontánea cuando $\Delta H^0 - T\Delta S^0 > 0$, lo que se produciría a temperaturas superiores a 3643,85 K

5.- Para esta reacción, tendremos:

$$\Delta H^0 = -241,8 - (-285,8) = 44 \text{ KJ/mol y } \Delta S^0 = 188,7 - 69,91 = 118,79 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

a.- Para que se produzca equilibrio:

$$\Delta G = 0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 44 - T(118,79/1000)$$

de donde se obtiene $T = \mathbf{370,40 \text{ K}}$

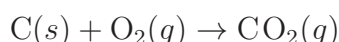
b.- El proceso será espontáneo para cualquier temperatura superior a 370,40 K.

6.- a.- Combustión del propano: proceso II

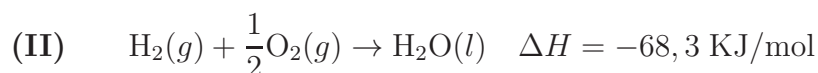
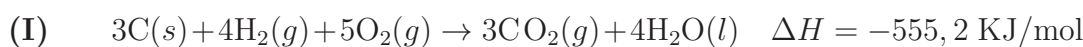
Formación del propano a partir de sus elementos: proceso (I)

b.- $\Delta H_f^0 = -24,6 - 0 = \mathbf{-24,6 \text{ KJ/mol}}$. El proceso es exotérmico.

c.- La reacción cuya entalpía nos interesa calcular es:

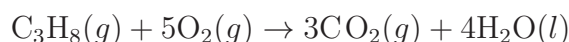


A partir de las expresiones:



Al dividir la ecuación (I) por 3 y restarle la ecuación (II) multiplicada por 4/3, obtenemos $\Delta H = \frac{-555,2}{3} - (-68,3) \frac{4}{3} = \mathbf{-94 \text{ KJ/mol}}$. El proceso es exotérmico.

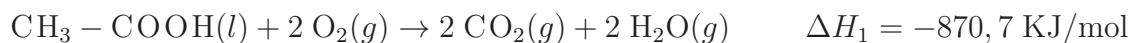
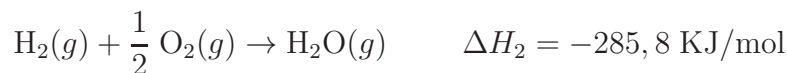
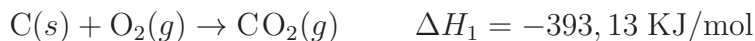
d.- La reacción que nos interesa es la siguiente:



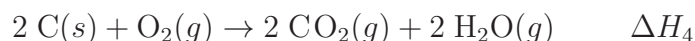
Los valores de ΔH y ΔS son, respectivamente $\Delta H = -530,6 \text{ KJ/mol}$ y $\Delta S = 3 \cdot 214 + 4 \cdot 70 + 172 - 5 \cdot 205 = -275 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$, con lo que $\Delta G = -530,6 + T(275/1000)$. La reacción será espontánea por debajo de $\mathbf{1929,4 \text{ K}}$

7.- A partir de la expresión $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, veremos que a -5° C , $\Delta G = 6,008 - 268(-22)/1000 < 0$. A 0° C , $\Delta G = 6,008 - 273(-22)/1000 \simeq 0$ y a 5° C , $\Delta G = 6,008 - 278(-22)/1000 > 0$

8.- Las reacciones de combustión para C, H₂ y CH₃-COOH son las siguientes:



La reacción cuya entalpía nos interesa obtener es la siguiente:



siendo $\Delta H_4 = 2\Delta H_1 + 2\Delta H_2 - \Delta H_3 = \mathbf{-487,16 \text{ KJ/mol}}$

A partir de lo anterior, puede deducirse que se trata de un compuesto estable. Para saber si la reacción es espontánea, deberíamos conocer la variación de entropía, dado que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Para conocer la velocidad de la reacción deberíamos conocer

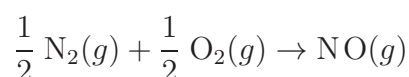
los valores de la concentración de $\text{CH}_3\text{-COOH}$ para diversos valores del tiempo. La expresión de la velocidad será

$$v = \frac{d[\text{CH}_3 - \text{COOH}]}{dt}$$

Por lo que la velocidad media en un intervalo de tiempo podría ser expresada por:

$$v_m = \frac{\Delta[\text{CH}_3\text{COOH}]}{\Delta t}$$

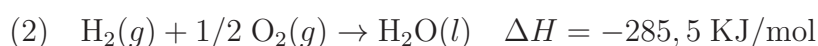
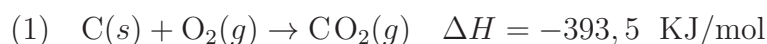
9.- La reacción será la siguiente:



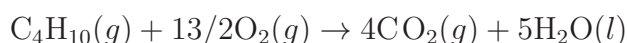
por lo que $\Delta S = 210,42 - \frac{1}{2} 190,71 - \frac{1}{2} 204,82 = \mathbf{12,66 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}}$.

Teniendo en cuenta que $\Delta G = 90,28 - T \cdot 12,66/1000$, haciendo $\Delta G = 0$ y despejando la temperatura, obtendremos un valor: $T = \mathbf{7131 \text{ K}}$

10.- a.- Las reacciones correspondientes son:



b.- Aplicando la ley de Hess, vemos que la reacción:



se puede obtener multiplicando la ecuación (1) por 4, la (2) por 5 y la (3) por -1. Sumando algebraicamente a continuación, se obtiene la ecuación que nos interesa, siendo $\Delta H = 4(-393,5) + 5(-285,5) - 1(-124,7) = \mathbf{-2876,8 \text{ KJ/mol}}$

11.- a.- Al ser $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, una disminución de entropía afecta negativamente a la espontaneidad de la reacción, pues $-T\Delta S > 0$.

b.- Es una reacción redox, dado que el SO_2 se oxida a SO_3 y el O_2 se reduce a O^{2-} .

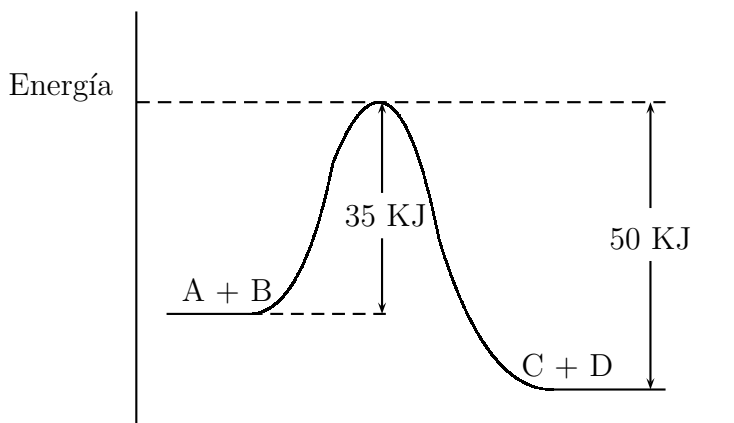
c.- Al ser exotérmica la reacción, una disminución de temperatura favorece la formación de SO_3 .

d.- La constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}$$

por lo que una disminución en la concentración de SO_2 se traducirá en un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda (descomposición de SO_3).

12.- La representación gráfica será la siguiente:



de donde se puede deducir que la entalpía de los productos es menor que la de los reactivos, con lo que $\Delta H < 0$, por lo que la reacción es exotérmica

13.- La combustión espontánea no se observa debido a la extremadamente baja velocidad de la reacción de combustión. Por otra parte, la variación de entropía **total** (variación de entropía del universo) no puede ser negativa para una reacción espontánea, aunque la variación de entropía **del sistema** pueda serlo.

14.- a.- Para esta reacción se puede establecer la relación:

$$\frac{2 \text{ mol HCl} \cdot 36,5 \text{ g/mol}}{100000 \text{ g HCl}} = \frac{-184,4 \text{ KJ}}{x \text{ KJ}}$$

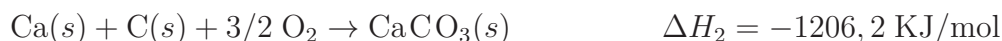
despejando, obtenemos que $x = \mathbf{-252602,74 \text{ KJ}}$

b.- La variación de entalpía de la reacción vendrá dada por la diferencia entre la entalpía de los enlaces rotos y la de los enlaces formados, por lo que:

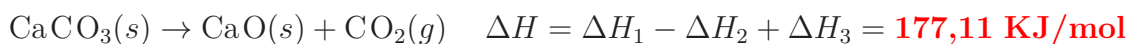
$$\Delta H = 435 + 243 - 2 H_{\text{H-Cl}} = -184,4$$

de aquí se deduce que $H_{\text{H-Cl}} = \mathbf{431,2 \text{ KJ/mol}}$

15.- Para resolver el problema, partiremos de las siguientes ecuaciones termoquímicas:



La reacción que nos interesa es:



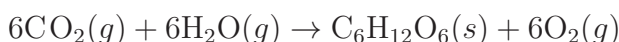
$$\frac{1 \text{ mol CaO} \cdot 56 \text{ g/mol}}{3000 \text{ g CaO}} = \frac{177,11 \text{ KJ}}{x \text{ KJ}}$$

Con lo que $x = \mathbf{9488 \text{ KJ}}$

- 16.- La entalpía de la reacción puede ponerse como $H_{\text{enlaces rotos}} - H_{\text{enlaces formados}}$. Teniendo en cuenta que se rompen 4 enlaces C-H y se forman dos enlaces C-C y dos enlaces H-H, tendremos:

$$\Delta H = 4 \cdot 99 - 2 \cdot 83 - 2 \cdot 104 = \mathbf{22 \text{ Kcal/mol}}$$

- 17.- La reacción ajustada será:



- a.- La entalpía de esta reacción es

$$\Delta H = -1273,5 - 6(-393,5) - 6(-285,5) = 2800,5 \text{ KJ/mol}$$

Partiendo de este resultado, podemos establecer la siguiente relación:

$$\frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot 180 \text{ g/mol}}{9 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = \frac{2800,5 \text{ KJ}}{x \text{ KJ}} \Rightarrow x = \mathbf{140,02 \text{ KJ}}$$

- b.- $\Delta G = 2800,5 - 298(6 \cdot 212,1 - 6 \cdot 213,6 + 69,9)/1000 > 0$, por lo que el proceso no es espontáneo.
- 18.- a.- La entalpía estándar será: $\Delta H = -110,5 - (-241,6) = 131,1 \text{ KJ}$. El proceso es endotérmico.
- b.- La variación de entropía será:

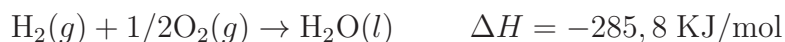
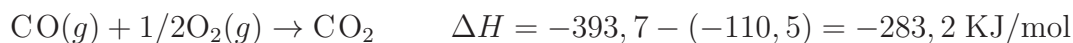
$$\Delta S = 130,6 + 197,5 - 188,7 - 43,5 = 95,9 \text{ J/K}$$

mientras que la variación de energía libre será:

$$\Delta G = 131,1 - 298 \frac{95,9}{1000} = 102,52 \text{ KJ}$$

Por tanto, el proceso no es espontáneo.

- c.- Las reacciones de combustión de CO y H₂ son:



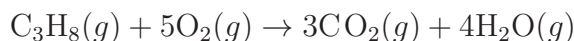
El número de moles de CO₂ y de H₂O formados se obtendrá de: $1 \cdot 100 = n \cdot 0,082 \cdot 298 \Rightarrow n = 4,09$ moles

La energía desprendida por la combustión de CO y de H₂O será, respectivamente:

$$\Delta H_1 = -283,2 \cdot 4,09 = \mathbf{1158,29 \text{ KJ}}$$

$$\Delta H_2 = -285,8 \cdot 4,09 = \mathbf{1168,92 \text{ KJ}}$$

- 19.- a.- La reacción de combustión del propano es la siguiente:



- b.- La entalpía estándar de combustión del propano se puede obtener a partir de $\Delta H^0 = \Delta H_{\text{prod}} - \Delta H_{\text{react}}$. Aplicando esto a la ecuación del apartado anterior, tendremos:

$$\Delta H^0 = 3(-393,5) + 4(-285,8) - (-103,852) = \mathbf{-2219,848 \text{ KJ}}$$

- c.- Para obtener 1000 kg de CaO, se necesitará una masa de CaCO₃ dada por:

$$\frac{1 \text{ mol de CaCO}_3}{x \text{ mol de CaCO}_3} = \frac{56 \text{ g de CaO}}{10^6 \text{ g de CaO}}$$

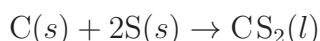
que nos da un resultado de 17857,14 moles de CaCO₃. El calor necesario para descomponer térmicamente esta cantidad de CaCO₃ será 17857,14 · 178,1 = 3180356,63 KJ. Si tenemos en cuenta que 44 g (P.m) de propano al quemarse, producen 2219,848 KJ, tendremos:

$$\frac{44 \text{ g C}_3\text{H}_8}{2219,848 \text{ KJ}} = \frac{x \text{ g C}_3\text{H}_8}{3180356,63 \text{ KJ}}$$

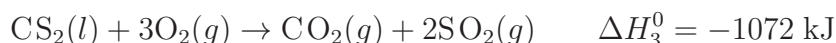
que nos da una masa de propano de **63066,82 g C₃H₈**

- 20.- a.- Puesto que ΔG debe ser negativo, tendremos que $-70 - 0,140 T < 0$, de donde se deduce que $T < \frac{70}{0,140}$, con lo que la reacción será espontánea para temperaturas menores de **500 K**.
- b.- El equilibrio se alcanzará cuando $\Delta G = 0$, por lo que, despejando T en la igualdad $70 - 0,140 T = 0$, tendremos que $T = \mathbf{500 \text{ K}}$
- c.- La reacción es exotérmica si $\Delta H < 0$ y endotérmica cuando $\Delta H > 0$. $\Delta S < 0$ indica una disminución en el grado de desorden del sistema, mientras que un incremento $\Delta S > 0$ indica un aumento en dicho grado de desorden.

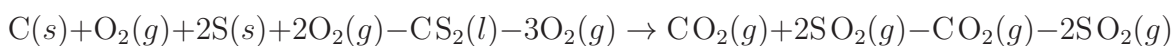
- 21.- a.- La reacción cuya entalpía queremos calcular es la siguiente:



Sabiendo que:



aplicamos la ley de Hess, multiplicando la segunda ecuación por 2 y la tercera por - 1 y sumando las tres ecuaciones obtenidas. De esta forma, nos queda:



que, como puede verse, coincide con la ecuación que buscamos. De esta forma, $\Delta H = \Delta H_1 + 2\Delta H_2 - \Delta H_3 = -393,5 + 2(-296,1) - (-1072) = \mathbf{86,3 \text{ kJ/mol}}$

- b.- Teniendo en cuenta el resultado del apartado anterior, para sintetizar 1 mol (76 g) de CS_2 , necesitaremos aportar 86,3 kJ, por lo que podremos poner:

$$\frac{86,3 \text{ kJ}}{76 \text{ g } CS_2} = \frac{x \text{ kJ}}{2500 \text{ g } CS_2}$$

obteniendo $x = \mathbf{2838,31 \text{ kJ}}$

- 22.- a.- Teniendo en cuenta la reacción:



tendremos que ΔH^0 (reacción) = ΔH_f^0 (N_2O_5) - 2 ΔH_f^0 (NO_2), por lo que al sustituir, tendremos: ΔH_f^0 (N_2O_5) = $-55,1 - 2 \cdot 33,2 = \mathbf{-121,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$

- b.- S^0 para el N_2O_5 se obtendrá a partir de:

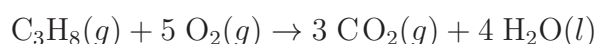
$$\Delta S^0 \text{ reacción} = S^0 (\text{N}_2\text{O}_5) - \frac{1}{2} S^0 (\text{O}_2) - 2 S^0 (\text{NO}_2)$$

con lo que al sustituir los valores de la tabla, obtenemos:

$$S^0 (\text{N}_2\text{O}_5) = -227 + \frac{1}{2} 205,1 + 2 \cdot 239,7 = \mathbf{354,95 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

- c.- $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -55,1 - T \frac{227}{1000}$. La reacción será espontánea a cualquier temperatura pues $\Delta G^0 < 0$

- 23.- a.- La reacción de combustión es:



por lo que la entalpía de la reacción será:

$$\Delta H^0 = 3 \Delta H_f^0 (CO_2) + 4 \Delta H_f^0 (H_2O) - \Delta H_f^0 (C_3H_8)$$

Sustituyendo valores, tendremos:

$$\Delta H^0 = 3(-393,5) + 4(-285,8) - (-103,9) = \mathbf{-2219,8 \text{ kJ}}$$

b.- La ecuación termoquímica para la evaporación del agua será:



Teniendo en cuenta que la densidad del agua es de 1 g/cm^3 , los 200 l de agua tendrán una masa de $2 \cdot 10^5 \text{ kg}$, por lo que podremos escribir:

$$\frac{18 \text{ g de H}_2\text{O}}{2 \cdot 10^5 \text{ g de H}_2\text{O}} = \frac{40,5 \text{ KJ}}{x \text{ KJ}}$$

obteniéndose $x = 4,5 \cdot 10^5 \text{ KJ}$.

Por último, podemos establecer la siguiente igualdad:

$$\frac{1 \text{ mol de C}_3\text{H}_8}{2219,8 \text{ KJ}} = \frac{x \text{ mol de C}_3\text{H}_8}{4,5 \cdot 10^5 \text{ KJ}}$$

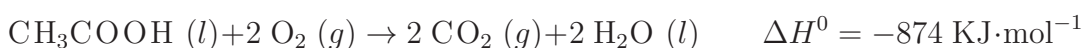
obteniéndose $x = 202,72 \text{ moles de C}_3\text{H}_8$, equivalentes a **202,72 · 44 = 8919,24 g de C₃H₈**

c.- Teniendo en cuenta que 1 mol de C₃H₈ equivale a 44 g, podemos establecer la siguiente igualdad:

$$\frac{44 \text{ g de C}_3\text{H}_8}{10^6 \text{ g de C}_3\text{H}_8} = \frac{3 \cdot 44 \text{ g de CO}_2}{x \text{ g de CO}_2}$$

que al despejar x nos da como resultado: $x = 3 \cdot 10^6 \text{ g} = \mathbf{3000 \text{ kg}}$

24.- a.- La reacción de combustión es la siguiente:



por lo que $-874 = 2 \Delta H_f^0 (\text{CO}_2) + 2 \Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^0 (\text{CH}_3\text{COOH})$.
Despejando, tendremos:

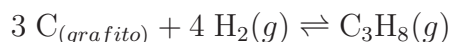
$$\Delta H_f^0 (\text{CH}_3\text{COOH}) = 874 + 2(-393,3) + 2(-285,6) = \mathbf{-483,8 \text{ kJ/mol}}$$

b.- Para comprobar en cual de los casos se desprende más calor, planteamos las siguientes igualdades:

$$\frac{12 \text{ g de C}}{1000 \text{ g de C}} = \frac{-393,3 \text{ KJ}}{x \text{ KJ}} \quad \text{y} \quad \frac{60 \text{ g de CH}_3\text{COOH}}{1000 \text{ CH}_3\text{COOH}} = \frac{-874 \text{ KJ}}{y \text{ KJ}}$$

obteniéndose $x = -32775 \text{ KJ}$ e $y = -14567 \text{ KJ}$, de donde se deduce que se desprende más calor al quemar 1 kg de C.

25.- a.- Combinando las ecuaciones termoquímicas del enunciado, podemos ver que la ecuación:



se obtiene combinando linealmente las que suministra el enunciado, de la forma:

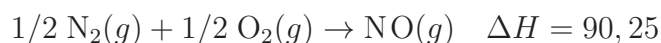
$$\Delta H_f^0 = -\Delta H_1^0 + 3 \Delta H_2^0 + 4 \Delta H_3^0 = \mathbf{-103,8 \text{ KJ/mol}}$$

- b.- El cálculo anterior está basado en la Ley de Hess, que se puede enunciar como “*La entalpía de una reacción química es solamente función del estado inicial y final, no dependiendo de que la reacción transcurre en una etapa o en varias*”
- c.- Para que la formación de propano sea espontánea, debe suceder que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Como en esta reacción se produce una disminución de la entropía (disminución del desorden), $\Delta S < 0$, la reacción será espontánea para temperaturas que cumplan:

$$T < \frac{|\Delta H|}{|\Delta S|}$$

26.- A partir de los datos suministrados, tendremos:

- a.- La formación de NO está representada por la ecuación termoquímica:



tratándose, por tanto, de un proceso **endotérmico**.

- b.- La ecuación termoquímica será, en este caso:



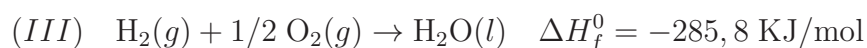
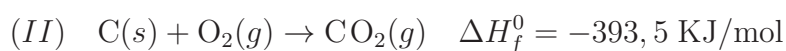
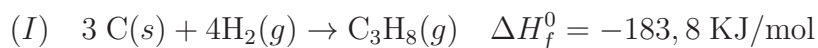
lo que corresponde a un proceso **exotérmico**, tal y como se afirma en el enunciado.

- c.- Para el anterior proceso, tendremos que:

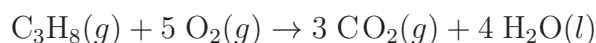
$$\Delta G^0 = \Delta G_{\text{productos}}^0 - \Delta G_{\text{reactivos}}^0 = 51,3 - 86,57 = -35,25 \text{ KJ}$$

tratándose, por tanto, de un proceso **espontáneo**.

27.- Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a cada uno de los procesos son las siguientes:



- a.- La ecuación de combustión del propano será la siguiente:



ecuación que se obtendrá mediante la suma:

$$-(I)+3(II)+4(III) = 183,8 + 3(-393,5)+4(-285,8) = -2139,9 \text{ KJ/mol}$$

b.- Para quemar 1 kg de propano, podemos plantear la siguiente igualdad:

$$\frac{44 \text{ g de C}_3\text{H}_8}{1000 \text{ g de C}_3\text{H}_8} = \frac{5 \text{ mol de O}_2}{x \text{ mol de O}_2}$$

Obteniéndose $x = 113,64$ moles de O_2 que, en condiciones normales ocuparán un volumen que se obtiene de la expresión:

$$1 \cdot V = 116,64 \cdot 0,082 \cdot 273 \Rightarrow V = 243,95 \text{ l de oxígeno}$$

que se encuentran en un volumen de aire:

$$V_{\text{aire}} = \frac{2543,95 \cdot 100}{21} = \mathbf{12114 \text{ l}}$$

c.- Para calentar 50 ml (50 g) de agua, se necesita una cantidad de calor:

$$Q = 0,05 \cdot 4,18 (323 - 298) = 10,45 \text{ KJ}$$

basándonos en resultado del calor de combustión obtenido en el apartado a):

$$\frac{44 \text{ g de C}_3\text{H}_8}{x \text{ g de C}_3\text{H}_8} = \frac{2139,9 \text{ KJ}}{10,45 \text{ KJ}} \quad x = \mathbf{0,215 \text{ g}}$$

28.- a.- Aplicando la ley de Hess, tendremos que:

$$\Delta H = -\Delta H_2 + \Delta H_1 + 2\Delta H_3 = \mathbf{-90,2 \text{ KJ}}$$

b.- Teniendo en cuenta que la entalpía es una magnitud extensiva:

$$\frac{32 \text{ g de CH}_3\text{OH}}{1000 \text{ g de CH}_3\text{OH}} = \frac{-90,2 \text{ KJ}}{x \text{ KJ}}$$

de donde obtenemos $x = \mathbf{-2818,75 \text{ KJ}}$

c.- ΔS será negativo, pues el número de moles gaseosos de los reactivos es mayor que el de los productos, con lo que el grado de desorden disminuirá. Sabiendo que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ y que $\Delta H < 0$ y $-T\Delta S > 0$, se deduce que la reacción no es espontánea a cualquier temperatura.

29.- a.- La entalpía de la reacción será: $\Delta H = \Delta H$ (enlaces rotos) - ΔH (enlaces formados), con lo que teniendo en cuenta que se rompen un enlace C=C y un enlace H-H y se forman dos enlaces C-H y uno C-C:

$$-137 = \Delta H_{\text{C=C}} + 391 - 2 \cdot 413 - 346$$

por lo que $\Delta H_{\text{C=C}} = \mathbf{644 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$

b.- Debemos, en primer lugar, obtener el reactivo limitante, para lo cual establecemos la siguiente relación:

$$\frac{20 \text{ L de C}_2\text{H}_4}{1 \text{ L de C}_2\text{H}_4} = \frac{x \text{ L de H}_2}{1 \text{ L de H}_2}$$

de la cual obtenemos un volumen de 20 l de H₂. Como quiera que sólo disponemos de 15 L de hidrógeno, éste será el reactivo limitante. El volumen de 1 mol de gas en condiciones estándar (1 atm y 25° C) se halla aplicando la ecuación de los gases: $1 \cdot V = 1 \cdot 0,082 \cdot 298 = 24,44 \text{ L}$. De todo lo anterior se deduce:

$$\frac{24,44 \text{ L de H}_2}{15 \text{ L de H}_2} = \frac{30 \text{ g de C}_2\text{H}_6}{x \text{ g de C}_2\text{H}_6}$$

Obteniéndose $x = \mathbf{18,41 \text{ g de C}_2\text{H}_6}$

30.- a.- 1,8 g de glucosa contienen 2,64 g de CO₂ y 1,08 g de H₂O, por lo que las cantidades de C e H son, respectivamente:

$$\text{masa de C} = 2,64 \cdot \frac{12 \text{ g de C}}{44 \text{ g de CO}_2} = 0,72 \text{ g de C}$$

$$\text{masa de H} = 1,08 \cdot \frac{2 \text{ g de H}}{18 \text{ g de H}_2\text{O}} = 0,12 \text{ g de H}$$

quedando, por tanto $1,8 - (0,72 + 0,12) = 0,96 \text{ g de oxígeno}$. Para hallar la fórmula empírica:

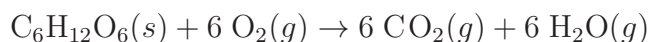
$$\text{C} : \quad \frac{0,72}{12} = 0,06 \rightarrow \frac{0,06}{0,06} = 1$$

$$\text{H} : \quad \frac{0,12}{1} = 0,12 \rightarrow \frac{0,12}{0,06} = 2$$

$$\text{O} : \quad \frac{0,96}{16} = 0,06 \rightarrow \frac{0,06}{0,06} = 1$$

por lo que la fórmula empírica de la glucosa es **CH₂O**. Para hallar la fórmula molecular tendremos que: $180 = n(12+2+16)$, con lo que al despejar obtenemos $n = 6$, siendo la fórmula molecular **C₆H₁₂O₆**

b.- La reacción de combustión de la glucosa es:



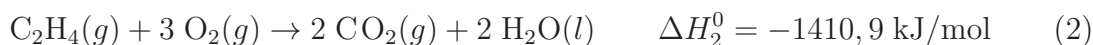
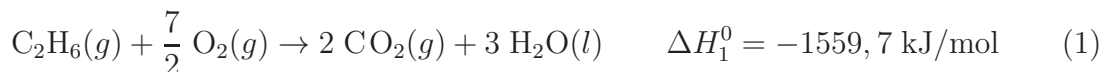
La entalpía de la reacción será:

$$\Delta H^0 = 6 \cdot \Delta H_f^0 (\text{CO}_2) + 6 \cdot \Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^0 (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$$

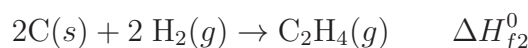
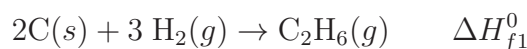
Sustituyendo valores:

$$6(-393,5) + 6(-284,7) - (-103,6) = \mathbf{-3965,6 \text{ KJ}}$$

31.- Las reacciones correspondientes a cada uno de los procesos son, respectivamente:



a.- Las reacciones de formación de etano y eteno so, respectivamente:



Aplicando la Ley de Hess, obtendremos:

$$\Delta H_{f1}^0 = -\Delta H_1 + 3\Delta H_3 + 2\Delta H_4 = 1559,7 + 3(-285,8) + 2(-393,5) = \mathbf{-82,6 \text{ kJ/mol}}$$

$$\Delta H_{f2}^0 = -\Delta H_2 + 2\Delta H_3 + 2\Delta H_4 = 1410,9 + 2(-285,8) + 2(-393,5) = \mathbf{52,3 \text{ kJ/mol}}$$

b.- Para el proceso $\text{C}_2\text{H}_4(g) + \text{H}_2(g) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(g)$, tendremos:

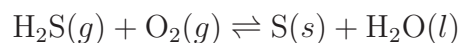
$$\Delta H^0 = \Delta H_{f1} - \Delta H_{f2} = -82,6 - 52,3 = \mathbf{-134,9 \text{ kJ/mol}}$$

c.- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -134,9 - T \left(\frac{-110,6}{1000} \right)$. Para que el proceso sea espontáneo, deberá cumplirse que $\Delta G < 0$, por lo que $-134,9 + T \cdot 0,1106 < 0$. Por tanto:

$$T < \frac{134,9}{0,1106} = \mathbf{1219,7 \text{ K}}$$

Es decir, a temperaturas menores que 1219,7 K, el proceso será espontáneo.

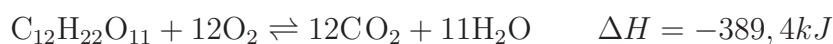
32.- La reacción ajustada quedará de la forma:



a.- $\Delta H_f^0 = \Delta H_f^0(\text{productos}) - \Delta H_f^0(\text{reactivos}) = 0 - 68,4 - 0 - (-5,3) = \mathbf{-63,1 \text{ Kcal}}$

b.- $\frac{32 \text{ g de S}}{-63,1 \text{ Kcal}} = \frac{10^6 \text{ g de S}}{x \text{ Kcal}}$, obteniéndose $x = \mathbf{-1,972 \cdot 10^6 \text{ Kcal}}$.

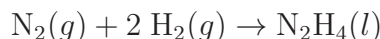
33.- La reacción ajustada es la siguiente:



a.- $\frac{1 \text{ mol de sacarosa}}{x \text{ moles de sacarosa}} = \frac{12 \text{ moles de O}_2}{26 \text{ moles de O}_2}$, de donde se obtiene $x = 2,17$ moles de sacarosa, que corresponden a $2,17 \cdot 342 = \mathbf{742,1 \text{ g}}$ de sacarosa (la masa molecular de esta es 342).

b.- $\frac{1 \text{ mol de sacarosa}}{-384,9 \text{ kJ}} = \frac{2,17 \text{ moles de sacarosa}}{x \text{ kJ}}$, obteniéndose $x = \mathbf{-835,23 \text{ kJ}}$

34.- a.- La variación de entalpía pedida corresponde al proceso:



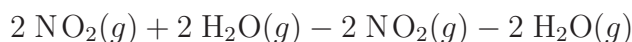
Combinando los datos que proporciona el enunciado, tendremos:

$$\Delta H_f^0 = 2 \Delta H_1 + 2 \Delta H_2 - \Delta H_3 = 2 \cdot 33,18 + 2(-241,8) - (-467,8) = \mathbf{50,56 \text{ kJ/mol}}$$

Comprobación: Al multiplicar por 2 la primera y la segunda ecuación, y por -1 la tercera, sumando algebraicamente, obtendremos para el primer miembro:

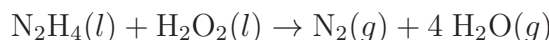


mientras que para el segundo miembro:



Que, como puede verse, coincide con el proceso de formación de la hidracina

b.- La entalpía de la reacción:



viene dada por:

$$\Delta H^0 = 4 \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - 2 \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_2) - \Delta H_f^0(\text{N}_2\text{H}_4)$$

$$4(-241,8) - 2(-187,8) - 50,56 = \mathbf{-642,16 \text{ kJ}}$$

c.- Sabiendo que 1 L de hidracina tiene una masa de $1000 \cdot 1,02 = 1020 \text{ g}$, podremos poner:

$$\frac{32 \text{ g de N}_2\text{H}_4}{1020 \text{ g de N}_2\text{H}_4} = \frac{-642,16 \text{ kJ}}{x \text{ kJ}}$$

Obteniéndose $x = 20468,85 \text{ kJ}$. El calor necesario para calentar 100 L (10000 g) de agua, será:

$$Q = 10000 \cdot 4,187(t - 25) = 20468850$$

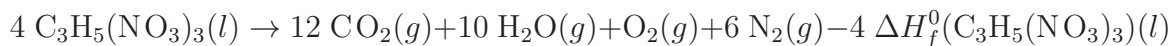
Despejando t, nos queda:

$$t) \frac{20468850}{4,187 \cdot 10^5} + 25 = \mathbf{73,88^\circ \text{ C}}$$

35.- a.- al ser $\Delta G^0 > 0$ a 25° C , la reacción no es espontánea, ni existirá equilibrio (para que se produjera esto último, debería cumplirse que $\Delta G^0 = 0$).

b.- A temperaturas superiores a 25° C , el término $-T\Delta S$ será positivo y adquirirá valores cada vez mayores. Al ser también $\Delta H^0 > 0$, la reacción no se hará espontánea al incrementarse la temperatura.

36.- a.- A partir de la ecuación termoquímica:



Con una entalpía de reacción $\Delta H^0 = -5700 \text{ kJ}$, podremos poner lo siguiente:

$$-5700 = 12 \Delta H_f^0(\text{CO}_2) + 10 \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H_f^0(\text{O}_2) + 6 \Delta H_f^0(\text{N}_2) - 4 \Delta H_f^0(\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3)$$

$$-5700 = 12(-393,5) + 10(-241,8) + 0 + 6 \cdot 0 - 4 \Delta H_f^0(\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3(l))$$

Con lo cual, al despejar obtenemos:

$$\Delta H_f^0(\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3(l)) = \frac{12(-393,5) + 10(-241,8) + 5700}{4} = -\mathbf{360 \text{ kJ/mol}}$$

b.- Para calcular el calor desprendido al descomponer 100 g de nitroglicerina, estableceremos la siguiente relación:

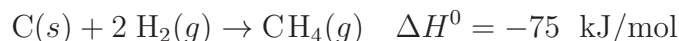
$$\frac{165 \text{ g/mol nitroglicerina}}{-360 \text{ kJ}} = \frac{100 \text{ g de nitroglicerina}}{x \text{ kJ}}$$

Obteniéndose un valor de $x = -\mathbf{218,18 \text{ kJ}}$

37.- a.- La reacción de sublimación del C puede ser representada por:



mientras que la entalpía estandar de formación del metano, viene dada por:



Multiplicando la primera ecuación por -1 y sumando algebraicamente la segunda, en aplicación de la Ley de Hess, tendremos:



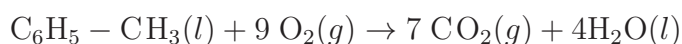
Con lo que la reacción es exotérmica.

b.- Para calcular su variación de energía interna, tendremos que:

$$\Delta H^0 = \Delta U^0 + P\Delta V = \Delta U^0 + RT\Delta n$$

siendo n la diferencia de moles gaseosos de productos menos reactivos. Así pues, $\Delta U^0 = \Delta H^0 - RT\Delta n = -792 - 8,3 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \cdot (-2) = -\mathbf{787,05 \text{ kJ/mol}}$

38.- a.- La combustión del tolueno líquido viene representada por:



Por tanto, la entalpía de esta reacción será:

$$\Delta H^0 = 7 \Delta H_f^0(\text{CO}_2) + 4 \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3)$$

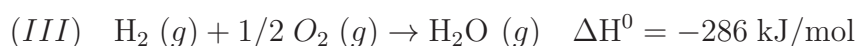
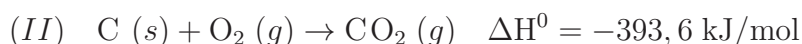
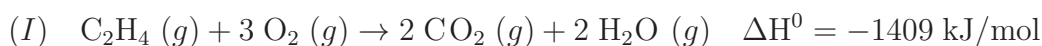
$$\Delta H^0 = 7(-94,05) + 4(-68,32) - 11,95 = -\mathbf{943,58 \text{ kcal/mol}}$$

- b.- Para calcular la energía desprendida en la combustión de 50 g de tolueno, pondremos:

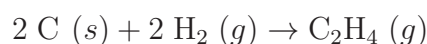
$$\frac{(7 \cdot 12 + 8 \cdot 1) \text{ g de tolueno}}{50 \text{ g de tolueno}} = \frac{-943,58 \text{ kcal}}{x \text{ kcal}}$$

Despejando, tendremos: $x = \mathbf{-512,81 \text{ kcal}}$

- 39.- Las reacciones indicadas en el enunciado son las siguientes:



Mientras que la reacción de formación del eteno es la siguiente:



- a.- Aplicando la ley de Hess, veremos que para obtener la ecuación de formación del eteno, tendremos que hacer la suma algebraica: $-(I) + 2 \cdot (II) + 2 \cdot (III)$, obteniéndose por tanto: $\Delta H^0 = 1409 + 2(-393,6) + 2(-286) = \mathbf{49,8 \text{ kJ/mol}}$
- b.- Para que una reacción sea espontánea, es preciso que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ para la misma sea negativa. En el caso que nos ocupa, ΔH es positivo, según el cálculo del apartado anterior, mientras que ΔS es negativo, al producirse una disminución del número de moles gaseosos en la reacción (y, por tanto, del grado de desorden). Así, la expresión $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ tendrá, a cualquier temperatura, signo positivo, por lo que ninguna temperatura podrá hacer espontánea la reacción.

- 40.- Los incrementos ΔH^0 y ΔS^0 para la reacción, serán:

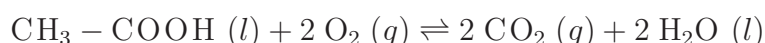
$$\Delta H^0 = 3(-393,5) - 2(-824) = 467,5 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^0 = 3 \cdot 213,7 + 4 \cdot 27,2 - 2 \cdot 87,4 - 3 \cdot 5,7 = 558 \text{ J}$$

Teniendo en cuenta que $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$, si hacemos $\Delta G^0 < 0$ (la reacción será entonces espontánea), tendremos:

$$T > \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{467,5}{558 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{837,8 \text{ K}}$$

- 41.- a.- Para la reacción:



Podremos escribir lo siguiente:

$$\frac{1,02 \text{ g CH}_3\text{-COOH}}{60 \text{ g CH}_3\text{-COOH}} = \frac{-14,5 \text{ kJ}}{x \text{ kJ}}$$

Obteniéndose $x = \Delta H^0 = \mathbf{-852,94 \text{ kJ}}$

b.- El calor de combustión puede expresarse de la forma:

$$\Delta H^0 = 2 \Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}) + 2 \Delta H_f^0 (\text{CO}_2) - \Delta H_f^0 (\text{CH}_3 - \text{COOH})$$

Sustituyendo, tendremos:

$$-852,94 = 2(-259) + 2(-394) - \Delta H_f^0 (\text{CH}_3 - \text{COOH})$$

Obteniéndose: $\Delta H_f^0 (\text{CH}_3 - \text{COOH}) = \mathbf{-453,06 \text{ kJ/mol}}$

Capítulo 6

Cinética química

- 1.- Los factores que afectan a la velocidad de una reacción son los siguientes:
 - a.- Naturaleza de los reactivos: Si para que se produzca la reacción es preciso romper un cierto número de enlaces, la reacción tendrá una velocidad pequeña
 - b.- Concentración de los reactivos: El aumento en la concentración de alguno de los reactivos produce un aumento en la velocidad de la reacción.
 - c.- Grado de división de los reactivos: En sistemas heterogéneos, la velocidad aumenta con el grado de división de las especies en estado sólido o líquido
 - d.- Temperatura: Un aumento de temperatura aumenta la velocidad de la reacción.
 - e.- Presencia de catalizadores: Los catalizadores aumentan la velocidad de la reacción (tanto de la reacción directa como de la inversa)
- 2.- a.- La velocidad de una reacción puede expresarse como la variación con respecto al tiempo de la concentración de cualquier reactivo o producto, dividida en cada caso por el coeficiente que dicha sustancia presente en la reacción ajustada. Así, podemos poner:

$$v = -\frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = 0,3 \text{ mol/l}\cdot\text{min}$$

de donde se deduce que la velocidad a la que está desapareciendo el H_2 será:

$$v_{\text{H}_2} = 3 \cdot 0,3 = \mathbf{0,9 \text{ mol/l}\cdot\text{min}}$$

mientras que la velocidad a la que se forma el NH_3 será:

$$v_{\text{NH}_3} = 2 \cdot 0,3 = \mathbf{0,6 \text{ mol/l}\cdot\text{min}}$$

- b.- Las concentraciones de N_2 , H_2 y NH_3 , son respectivamente:

$$[\text{N}_2] = 1/2 \text{ mol/l} \quad [\text{H}_2] = 3/2 \text{ mol/l} \quad [\text{NH}_3] = 1/2 \text{ mol/l}$$

con lo que, si estas fueran las concentraciones en el equilibrio, la constante sería:

$$K_c = \frac{0,5^2}{1,5^3 \cdot 0,5} = 0,074$$

valor que difiere del que nos da el problema, por lo que el sistema no se encuentra en equilibrio.

3.- La velocidad de la reacción puede ser expresada por: $v = k[A]^a[B]^b$.

a.- Tomando los datos de la tabla, y dividiendo la velocidad de la experiencia 2 entre la velocidad de la experiencia 1, tendremos:

$$\frac{0,00176}{0,00044} = 4 = \frac{k[0,02]^a[0,02]^b}{k[0,02]^a[0,01]^b}$$

De esta igualdad se deduce que $2^b = 4$, de donde $b = 2$. De forma análoga, si dividimos la velocidad medida en la experiencia 3 entre la medida en la experiencia 2, tendremos:

$$\frac{0,00352}{0,00176} = 2 = \frac{k[0,04]^a[0,02]^2}{k[0,02]^a[0,02]^2}$$

De aquí se obtiene que $2^a = 2$, por lo que $a = 1$. El orden de reacción será **1** respecto de A, **2** respecto de B y **3** el orden total.

b.- Para calcular la constante, tomamos una cualquiera de las experiencias (por ejemplo, la 4) y sustituimos los valores obtenidos de a y b:

$$0,01408 = k \cdot 0,0^4 \cdot 0,04^2$$

Despejando, se obtiene que $k = \mathbf{220 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2 \text{ s}^{-1}}$

c.- La ecuación que relaciona la energía de activación con la constante de velocidad es $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$. Dividiendo k_2 entre k_1 , tendremos que:

$$74 = \frac{Ae^{-\frac{E_a}{400 \cdot R}}}{Ae^{-\frac{E_a}{300 \cdot R}}} \text{ de donde } 74 = e^{\left(\frac{E_a}{300 \cdot 0,082} - \frac{E_a}{400 \cdot 0,082}\right)}$$

Tomando logaritmos neperianos:

$$\ln 74 = 4,30 = E_a \left(\frac{1}{300 \cdot 8,30} - \frac{1}{400 \cdot 8,30} \right) \Rightarrow E_a = \mathbf{42828 \text{ J/mol}}$$

d.- Disminuye la energía de activación, tanto de la reacción directa como de la inversa. La velocidad de la reacción aumenta con la presencia de un catalizador, pero los valores de $\Delta H, \Delta G$ y ΔS no se ven afectados.

- 4.- a.- Naturaleza de los reactivos: La velocidad de la reacción está relacionada inversamente con la energía de activación, que será tanto mayor cuanto mayor sea la dificultad para romper los enlaces entre los reactivos.
- b.- Concentración: un aumento en la misma provoca que la frecuencia de choques se incremente, aumentando la velocidad de la reacción.
- c.- Grado de subdivisión: Para especies sólidas o líquidas, la mayor superficie de contacto de estas que provoca un mayor estado de división, favorece un aumento en el número de choques y, por tanto, en la velocidad de la reacción.
- d.- Catalizadores: Su presencia produce una disminución en la energía de activación, con lo que el número de choques eficaces aumenta.
- 5.- a.- La velocidad de una reacción puede ser definida como la variación con respecto al tiempo de la concentración de un reactivo o producto, dividida por su correspondiente coeficiente estequiométrico. Así, en la reacción:



Podremos poner:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$

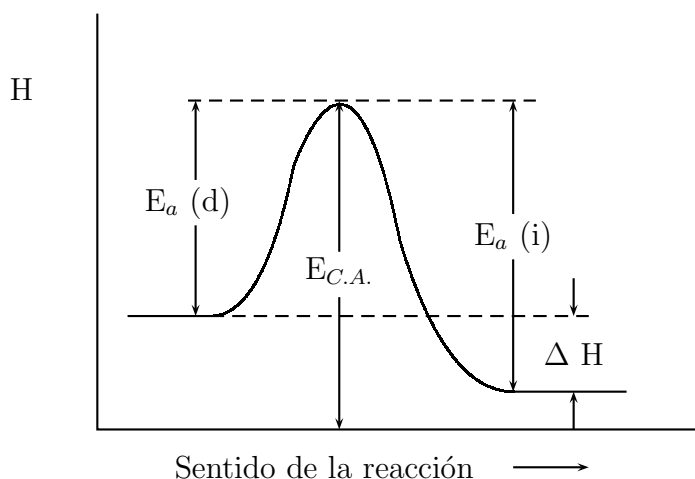
Por otra parte, la constante de velocidad de una reacción es el valor de K que aparece en la expresión $v = k[A]^m[B]^n$ (donde m y n no son necesariamente los coeficientes estequiométricos respectivos de A y de B)

- b.- Una reacción de primer orden es aquella cuya velocidad puede ser expresada de la forma $v = k[A]$. También puede hablarse de una reacción de primer orden respecto de alguno de los reactivos en una reacción cuya velocidad sea $v = k[A][B]$. La reacción será de primer orden respecto, tanto de A como de B, aunque el orden total de la reacción será dos.
- 6.- a.- La velocidad de una reacción puede representarse por $v = k[A]^a[B]^b$, donde k es la constante de velocidad. La velocidad se define como la rapidez con que una determinada reacción química se está produciendo, mientras que la constante es un valor numérico, diferente para cada reacción y dependiente de la temperatura.
- b.- Una reacción puede producirse en más de una etapa. Una de ellas es la etapa lenta, que determina la velocidad de la reacción. A cada una de estas etapas se le denomina reacción elemental. El mecanismo de reacción es el conjunto de reacciones elementales que conforman la reacción global.
- c.- La molecularidad se define como el número de moléculas de reactivo que intervienen en una reacción elemental. El orden de reacción (parcial) se define como el exponente a que está elevado cada uno de los reactivos, mientras que el orden de reacción total es la suma de los órdenes de reacción parciales. Para una reacción elemental, el orden de reacción coincide con la molecularidad.
- 7.- a.- k representa la constante de velocidad de la reacción

- b.- El orden de la reacción es 1, puesto que ése es el exponente a que está elevada la concentración de N_2O_5 .
- c.- La temperatura afecta a la velocidad de reacción a través de la constante k, puesto que $k = Ae^{-E_a/RT}$
- 8.- a.- El proceso lento es el determinante de la velocidad de reacción. Según el mecanismo propuesto, la velocidad será: $V = K [NO_2]^2[H_2]$, que se corresponde con la ecuación de velocidad.
- b.- La molecularidad es tres, que es la suma de los exponentes de los reactivos que intervienen en la etapa determinante.
- c.- El orden de la reacción global es 3, que es la suma de los exponentes de $[NO]$ y de $[H_2]$
- 9.- a.- k es la constante de velocidad, cuyo valor indica si la reacción es rápida (k grande) o lenta.
- b.- De la expresión de la velocidad se deduce que el orden de la reacción es 1 (valor del exponente de $[N_2O_5]$ en la ecuación de velocidad).
- c.- En general, la temperatura hará aumentar la velocidad de la reacción, puesto que la constante k varía con la temperatura en la forma:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{ecuación de Arrhenius})$$

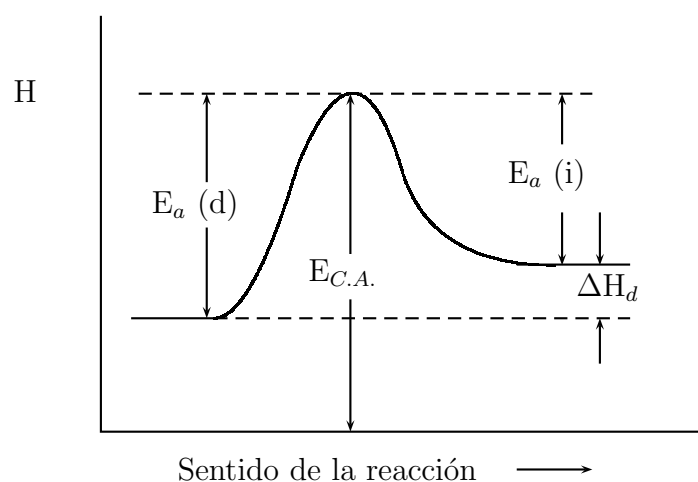
- 10.- Sobre el diagrama de reacción se pueden señalar los siguientes valores:



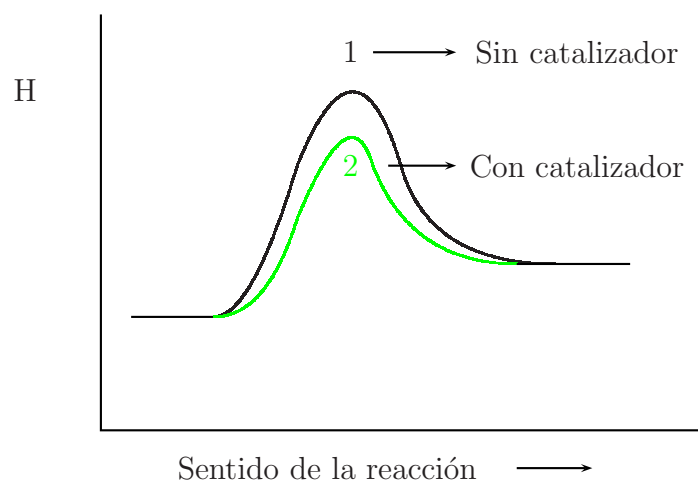
Se trata de un proceso exotérmico, dado que la entalpía de los productos es menor que la de los reactivos.

- 11.- a.- La que posea menor energía de activación, en este caso, la reacción II.
- b.- Son espontáneas las reacciones I y III, pues $\Delta G^0 < 0$ en ambos casos.
- c.- La reacción I, pues $\Delta H_f^0 > 0$

- 12.- a.- ΔH será negativo, pues la entalpía de los productos es menor que la de los reactivos, con lo que la reacción será exotérmica. Por otra parte, al haber mayor número de moles gaseosos en los productos con respecto a los reactivos, la entropía del sistema aumenta. Sabiendo que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, el término $-T\Delta S$ será tanto más negativo cuanto mayor sea T . Por tanto, las altas temperaturas favorecerán la espontaneidad de la reacción
- b.- La causa puede ser la adición de un catalizador (curva 2), que hace disminuir la energía de activación, tanto de la reacción directa como de la reacción inversa. La velocidad de reacción será tanto mayor cuanto menor sea la energía de activación.
- 13.- a.- El diagrama entálpico que representa a la reacción directa es del tipo:



- b.- Como puede deducirse del diagrama entálpico, la reacción directa es endotérmica, mientras que la reacción inversa será exotérmica. La variación de entalpía de la reacción inversa será pues la diferencia entre las dos energías de activación, es decir: $\Delta H = 30,5 - 44,2 = -13,7 \text{ kJ/mol}$
- c.- El efecto de un catalizador positivo es el de aumentar la velocidad de la reacción, al disminuir la energía de activación, tanto de la reacción directa como de la inversa. El diagrama entálpico quedará de la forma:



Capítulo 7

Equilibrio químico

- 1.- a.- A partir de la expresión $\Delta G^0 = -RT \ln K$, podemos deducir que, para la primera reacción, $K_1 = 1$, pues $\ln K_1 = 0$. Para la segunda reacción, al ser $\Delta G < 0$, $K_2 > 1$ y, para la tercera, al ser $\Delta G > 0$, $K_3 < 1$
 - b.- Teniendo en cuenta lo anterior, la ordenación de mayor a menor para las constantes será $K_2 > K_1 > K_3$
- 2.- a.- Según el principio de Le Chatelier, al aumentar la presión, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que disminuya el volumen. En nuestro caso, hacia la derecha (formación de NH_3). En cuanto a la temperatura, el equilibrio se vería favorecido por temperaturas bajas, pues la reacción, al enfriar, tiende a desplazarse en el sentido de la reacción exotérmica.
 - b.- Según lo anterior, la reacción debería realizarse a presiones altas y temperaturas bajas, pero cuando la temperatura es baja, la velocidad de reacción es muy pequeña, por lo que debe aumentarse la temperatura de la reacción, y hacer uso de catalizadores, cuya misión es también la de aumentar la velocidad de la reacción.
 - c.- El catalizador favorece el que la velocidad de la reacción aumente (tanto en el sentido directo como en el inverso), pero no produce una variación en la constante de equilibrio.
- 3.- Las constantes de equilibrio K_1 , K_2 y K_3 son, respectivamente:

$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]} \quad K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2][\text{O}_2]^{1/2}} \quad K_3 = \frac{[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

De estas expresiones se deduce que: $K_1 = K_2^2$ y que $K_3 = \frac{1}{K_2^2}$

- 4.- a.- Si se colocan en un recipiente las cantidades mencionadas y el sistema estuviera en equilibrio, podríamos poner:

$$K_p = \frac{0,4 \cdot 0,2^{1/2}}{0,5} = 0,35$$

Dado que la constante K_p tiene un valor de 0,15, deducimos que la reacción evoluciona de forma que deberá disminuir la concentración (y la presión parcial) de los productos y aumentar la del reactivo, por lo que la reacción se desplazará hacia la izquierda, consumiéndose por tanto Br_2

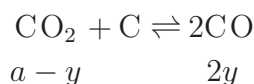
- b.- La constante K_c está relacionada con K_p por la expresión $K_c = K_p(RT)^{-\Delta n}$, siendo $\Delta n = 1/2$, por lo que:

$$K_c = 0,15(0,082 \cdot 350)^{-1/2} = \mathbf{0,028 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2}}$$

- 5.- La suma de las presiones parciales de CO y CO_2 es 5 atm. Si llamamos x a la presión parcial del CO y $5-x$ a la del CO_2 , tendremos:

$$1,65 = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{x^2}{5-x}$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado resultante, obtenemos que la presión parcial del CO es: $p_{\text{CO}} = \mathbf{2,16 \text{ atm}}$. Para obtener las correspondientes fracciones molares: $p_{\text{CO}} = P \cdot \chi_{\text{CO}} \Rightarrow 2,16 = 5 \cdot \chi_{\text{CO}}$ y obteniéndose la fracción molar de CO : $\chi_{\text{CO}} = 2,16/5 = 0,43$. De la misma forma, tendremos: $p_{\text{CO}_2} = P \cdot \chi_{\text{CO}_2} \Rightarrow 2,84 = 5 \cdot \chi_{\text{CO}_2}$ con lo que $\chi_{\text{CO}_2} = 2,84/5 = 0,568$. Si tenemos en cuenta que el equilibrio puede ser representado de la forma:



puede ponerse:

$$\chi_{\text{CO}} = \frac{2y}{a+y} \quad \text{y} \quad \chi_{\text{CO}_2} = \frac{a-y}{a+y}$$

Siendo y el número de moles que se disocian y a el número inicial de moles de CO_2 . Teniendo en cuenta que lo que nos pide el problema es:

$$\% = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles disociados}}{\text{n}^\circ \text{ de moles iniciales}} = \frac{y}{a}$$

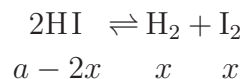
Y que:

$$\frac{\chi_{\text{CO}}}{\chi_{\text{CO}_2}} = \frac{2,16}{2,84} = \frac{\frac{2y}{a+y}}{\frac{a-y}{a+y}} = \frac{2y}{a-y}$$

Podemos poner: $2,16a - 2,16y = 5,68y$, por lo cual:

$$\% \text{ CO}_2 = \frac{y}{a} = \frac{2,16}{7,84} 100 = \mathbf{27,55 \%}$$

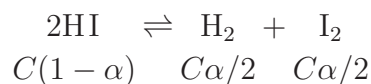
6.- a.- El equilibrio puede ser representado de la forma:



Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales, tendremos:

$$1 \cdot V = [(a - 2x) + x + x] \cdot 0,082 \cdot 1073 \Rightarrow 1 = C \cdot 0,082 \cdot 1073$$

de donde se halla $C = 0,0114$ mol/l, que coincidirá con la concentración inicial de HI, puesto que la suma de las concentraciones de todas las especies será: $C(1-\alpha) + C\alpha/2 + C\alpha/2 = C$. Teniendo en cuenta que:



sustituyendo el valor de K_c , tendremos:

$$K_c = 0,016 = \frac{C^2\alpha^2}{4} = \frac{\alpha^2}{4(1 - \alpha)^2}$$

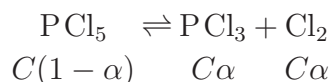
obteniéndose el valor de $\alpha = 0,293$. La concentración de HI en el equilibrio será entonces: $[\text{HI}] = C(1 - \alpha) = \mathbf{0,008}$ mol/l

b.- Al ser $\Delta n=0$, $K_c=K_p$, por lo que:

$$0,016 = \frac{P \frac{C\alpha/2}{C} P \frac{C\alpha/2}{C}}{P^2 \left[\frac{C(1 - \alpha)}{C} \right]^2} = \frac{\alpha^2}{4(1 - \alpha)^2}$$

Por lo que, como puede verse, la presión no influye en el grado de disociación, obteniéndose las mismas concentraciones que en el apartado anterior.

7.- El número de moles de PCl_5 será $\frac{6}{31 + 5 \cdot 35,5} = 0,0288$. El equilibrio se puede representar de la siguiente forma:



El número total de moles será: $n = C - C\alpha + 2C\alpha = C(1 + \alpha)$. Aplicando la ecuación de los gases ideales, tendremos:

$$2,0780 \cdot 1 = 0,0288(1 + \alpha) \cdot 0,082 \cdot 523$$

Por lo que, resolviendo, obtenemos $\alpha = \mathbf{0,682=68,2\%}$

Para hallar K_p , hallamos el número de moles de cada una de las especies, así como sus respectivas fracciones molares:

$$n_{\text{PCl}_5} = 0,0288(1 - 0,682) = 0,00916 \quad n_{\text{PCl}_3} = n_{\text{Cl}_2} = 0,0288 \cdot 0,682 = 0,0196$$

A partir de estos datos, tendremos:

$$K_p = \frac{2,078^2 \left(\frac{0,0196}{2 \cdot 0,0196 + 0,00916} \right)^2}{2,078 \frac{0,00916}{2 \cdot 0,0196 + 0,00916}} = \mathbf{1,802 \text{ atm}}$$

- 8.- a.- Puesto que interviene una especie sólida, las constantes de equilibrio serán, respectivamente:

$$K_p = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HCN}} \quad \text{y} \quad K_c = [\text{NH}_3][\text{HCN}]$$

Dado que se produce la misma cantidad de HCN que de NH_3 , sus fracciones molares son las mismas, lo mismo que sucederá con sus presiones parciales. Puesto que la suma de ambas será igual a la presión total, y éstas son las únicas especies gaseosas presentes, la presión parcial de cada una será:

$$P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HCN}} = P/2 = 0,15 \text{ atm} \quad \text{por lo que} \quad K_p = 0,15 \cdot 0,15 = \mathbf{0,0225 \text{ atm}^2}$$

La relación entre K_c y K_p es: $K_c = K_p(RT)^{-\Delta n}$, por lo cual:

$$K_c = 0,0225(0,082 \cdot 284)^{-2} = \mathbf{4,15 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}$$

- b.- El número de moles descompuestos de NH_4CN será el mismo que el número de moles formados de NH_3 y HCN. Aplicando la ecuación de los gases perfectos, tendremos:

$$0,3 \cdot 2 = n \cdot 0,082 \cdot 284 \quad \text{de donde} \quad n = 0,0257$$

Si tenemos en cuenta que el número de moles formados es $x + x = 0,0257$, x será igual a 0,0129 moles de NH_4CN descompuestos. La cantidad de cianuro de amonio, expresada en gramos, será:

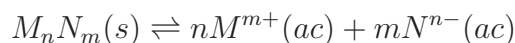
$$0,0129 \cdot 44 = \mathbf{0,567 \text{ g de } \text{NH}_4\text{CN}}$$

- 9.- A partir de la relación:

$$K_p = \frac{([C]RT)^c}{([A]RT)^a([B]RT)^b} = \frac{[C]^c}{[A]^a[B]^b} (RT)^{[c-(a+b)]} = K_c(RT)^{\Delta n}$$

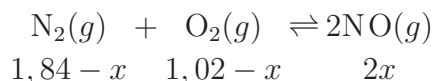
Si $a = 1$, $b = 2$ y $c = 3$, $\Delta n = 0$, con lo que $K_p = K_c$ y la presión no afecta al equilibrio. Si aumenta la concentración de B, el equilibrio se desplazará hacia la formación de C, es decir, hacia la derecha.

10.- Para el equilibrio:



la constante de equilibrio K_c será: $K_c = [M^{m+}]^n [N^{n-}]^m = K_{ps}$, puesto que $M_n N_m$ se encuentra en estado sólido. Podremos poner también que $K_{ps} = (ns)^n \cdot (ms)^m = n^n \cdot m^m \cdot s^{n+m}$, de donde se deduce que la solubilidad será: $s = \sqrt[n+m]{\frac{K_{ps}}{n^n \cdot m^m}}$

11.- En el equilibrio, tendremos:



con lo cual, las concentraciones de N_2 , O_2 y NO serán, respectivamente:

$$[N_2] = \frac{1,84 - x}{5} \quad [O_2] = \frac{1,02 - x}{5} \quad [NO] = \frac{2x}{5}$$

Puesto que reacciona el 3% del nitrógeno existente, $x = 1,84 \cdot 0,03 = 0,0552$, por lo que:

$$K_c = \frac{(2 \cdot 0,0552)^2 / 5^2}{(1,84 - 0,0552) / 5 \cdot (1,02 - 0,0552) / 5} = 7,07 \cdot 10^{-3}$$

El número total de moles en el equilibrio será $2 \cdot 0,0552 + (1,84 - 0,0552) + (1,02 - 0,0552) = 2,86$.
Aplicando la ecuación de los gases ideales:

$$P \cdot 5 = 2,86 \cdot 0,082 \cdot 2273 \quad \text{de donde se deduce: } P = 106,61 \text{ atm}$$

12.- a.- El número de moles de cada uno de los reactivos y productos será:

$$n_{etanol} = \frac{46}{46} = 1 \quad n_{a.ac.} = \frac{60}{60} = 1 \quad n_{ac. etilo} = \frac{176}{88} = 2 \quad n_{agua} = \frac{90}{18} = 5$$

Puesto que el volumen del recipiente no influye en la constante K_c , si estas fueran las concentraciones en el equilibrio, la constante sería:

$$K_c = \frac{2 \cdot 5}{1 \cdot 1} = 10$$

Al ser este valor mayor que la constante K_c , la reacción deberá evolucionar hacia la izquierda.

b.- En el equilibrio, tendremos:

$$4 = \frac{(2-x)(5-x)}{(1+x)(1+x)}$$

por lo que, resolviendo la ecuación de 2º grado resultante, nos queda $x = 0,372$ moles, por lo que, el número de gramos de cada sustancia será el siguiente:

$$g_{\text{etanol}} = 46 + 0,372 \cdot 46 = \mathbf{63,11} \quad g_{\text{ac.acet.}} = 60 + 0,372 \cdot 60 = \mathbf{83,32}$$

$$g_{\text{ac. etilo}} = 176 - 0,372 \cdot 88 = \mathbf{143,26} \quad g_{\text{agua}} = 90 - 0,372 \cdot 18 = \mathbf{83,30}$$

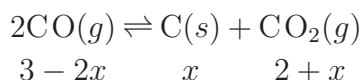
13.- a.-

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{([C]RT)^c ([D]RT)^d}{([A]RT)^a ([B]RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} RT^{[(+dc)-(a+b)]} = K_c (RT)^{\Delta n}$$

b.- Aplicando la expresión anterior, tendremos: $K_p = 13 \cdot (0,082 \cdot 900)^{-1} = \mathbf{0,176 \text{ atm}^{-1}}$ 14.- a.- $K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} = 2,046 \cdot (0,082 \cdot 298) = \mathbf{50 \text{ mol}^{-1} \cdot l}$

b.- El equilibrio quedaría de la siguiente forma:



$$50 = \frac{(2+x)/1}{[(3-2x)/1]^2}$$

La solución válida para esta ecuación es $x=1,37$, por lo que:

$$[\text{CO}] = (3 - 2 \cdot 1,37)/1 = \mathbf{0,26 \text{ mol/l}}$$

$$[\text{CO}_2] = (2 + 1,37)/1 = \mathbf{3,37 \text{ mol/l}}$$

15.- El equilibrio se puede representar de la siguiente forma:



En el equilibrio, las concentraciones de cada especie son las siguientes:

$$[\text{NO}_2] = 0,015 \text{ mol/l}; [\text{NO}] = \frac{0,12}{30} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}; [\text{O}_2] = \frac{0,06}{32} = 1,875 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

A partir de estos valores, podremos poner:

$$K_c = \frac{[\text{NO}][\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{NO}_2]} = \frac{(4 \cdot 10^{-3}) \cdot (1,875 \cdot 10^{-3})^{1/2}}{0,015} = \mathbf{0,0115 \text{ mol/l}}$$

$$K_p = 0,0115(0,082 \cdot 600)^{1/2} = \mathbf{0,0806 \text{ atm}}$$

16.- La concentración de cada una de las especies es:

$$[\text{PCl}_3] = \frac{132/137,5}{2} = 0,48 \text{ mol/l} \quad [\text{Cl}_2] = \frac{56,8/71}{2} = 0,4 \text{ mol/l}$$

$$[\text{PCl}_5] = \frac{10,4/208,5}{2} = 0,025 \text{ mol/l}$$

a.- La constante de equilibrio K_c será:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]} = \frac{0,025}{0,48 \cdot 0,4} = \mathbf{0,13 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}}$$

b.- Al no conocer la temperatura, no podremos calcular el valor de K_p a partir de la expresión $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$. Tampoco podemos hallar la presión parcial de cada una de las especies al faltas el valor de P.

c.- Si el volumen se reduce a la mitad, la reacción se desplaza hacia la formación de PCl_5 . La constante de equilibrio K_c se puede poner también en la forma:

$$K_c = \frac{\frac{n_{\text{PCl}_5}}{V}}{\frac{n_{\text{PCl}_3}}{V} \frac{n_{\text{Cl}_2}}{V}} = \frac{n_{\text{PCl}_5} \cdot V}{n_{\text{PCl}_3} \cdot n_{\text{Cl}_2}}$$

Para un volumen de dos litros, el número de moles de cada una de las especies será: $n_{\text{PCl}_3} = 0,96$; $n_{\text{Cl}_2} = 0,8$; $n_{\text{PCl}_5} = 0,05$. En el equilibrio (puesto que el valor de K_c no varía), el número de moles de cada especie será: $n_{\text{PCl}_3} = 0,96-x$; $n_{\text{Cl}_2} = 0,8-x$; $n_{\text{PCl}_5} = 0,05+x$. Por tanto, tendremos que resolver la ecuación:

$$0,13 = \frac{0,05 + x}{(0,96 - x)(0,8 - x)}$$

cuyo resultado es $x=0,041$. El número de moles de cada especie en el nuevo equilibrio será: $n_{\text{PCl}_3} = 0,919$; $n_{\text{Cl}_2} = 0,759$; $n_{\text{PCl}_5} = 0,091$, con lo que la masa de cada una de ellas será:

$$\text{PCl}_5 : \mathbf{18,97 \text{ g}} \quad \text{Cl}_2 : \mathbf{53,89 \text{ g}} \quad \text{PCl}_3 : \mathbf{126,36 \text{ g}}$$

17.- a.- Al aumentar la presión, la reacción se desplaza hacia donde el número de moles sea menor, por lo que la afirmación es falsa.

b.- Al aumentar la temperatura, la reacción se desplaza en el sentido que absorba calor, en nuestro caso hacia la izquierda, por lo que la afirmación es cierta.

c.- La afirmación es falsa, pues la concentración no varía, sino que sólo aumenta la velocidad de la reacción.

- 18.- a.- Al tratarse de un equilibrio heterogéneo, tendremos que $K_p = p_{H_2O} \cdot p_{CO_2}$. Al ser iguales las presiones parciales, tendremos que $0,231 = p^2$, de donde:

$$p = p_{H_2O} = p_{CO_2} = \sqrt{0,231} = \mathbf{0,480 \text{ atm}} \quad \text{y} \quad P = \mathbf{0,960 \text{ atm}}$$

- b.- Aplicando la ecuación de los gases:

$$0,960 \cdot 2 = n \cdot 0,082 \cdot 373$$

obtenemos que el número total de moles de las sustancias gaseosas es $n = 0,062$ correspondiendo la mitad de esta cantidad al dióxido de carbono y la otra mitad al agua. El número de moles de hidrogenocarbonato que quedan sin reaccionar será:

$$\frac{25}{84} - 0,062 = 0,236 \text{ moles}$$

(teniendo en cuenta que la masa molecular del NaHCO_3 es 84 y que por cada dos moles de hidrogenocarbonato que se descomponen, aparece un mol de dióxido de carbono y un mol de agua).

La cantidad de NaHCO_3 , expresada en gramos, que queda sin reaccionar será:

$$m = 0,236 \cdot 84 = \mathbf{19,82 \text{ g}}$$

- 19.- a.- Al tratarse de un equilibrio heterogéneo, podemos poner:

$$K_p = p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{H}_2\text{S}} \quad \text{y} \quad K_c = [\text{NH}_3][\text{H}_2\text{S}]$$

al producirse el mismo número de moles de amoníaco y de sulfuro de hidrógeno, y ser la fracción molar de cada uno de ellos igual a 0,5; tendremos que $p_{\text{NH}_3} = p_{\text{H}_2\text{S}} = 0,75 \cdot 0,5 = 0,375 \text{ atm}$, de donde se deduce que

$$K_p = p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{H}_2\text{S}} = 0,375^2 = \mathbf{0,141 \text{ atm}^2}$$

Para obtener K_c , recurrimos a la expresión $K_c = K_p(RT)^{-\Delta n}$, obteniéndose:

$$K_c = 0,141(0,082 \cdot 300)^{-2} = \mathbf{2,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}$$

- b.- Aplicando K_c , tendremos:

$$2,33 \cdot 10^{-4} = [\text{NH}_3][\text{H}_2\text{S}] = \left(\frac{x}{4}\right)^2 \Rightarrow x = 0,061 \text{ moles}$$

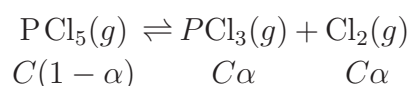
siendo x el número de moles que se han formado, tanto de NH_3 , como de H_2S , lo que corresponde al número de moles de NH_4HS que se han descompuesto. El número de moles iniciales de NH_4HS vendrá dado por el cociente $6,53/51=0,128$ (51 es el P.m. del hidrogenosulfuro de amonio). Así, el porcentaje de NH_4HS que se ha descompuesto será:

$$\% = \frac{0,061}{0,128} 100 = \mathbf{47,65}$$

20.- El número inicial de moles de PCl_5 es:

$$n = \frac{30}{31 + 5 \cdot 35,5} = 0,144$$

a.- El equilibrio puede ser expresado de la siguiente forma:



En el equilibrio, la concentración será $C(1-\alpha) + C\alpha + C\alpha = C(1+\alpha)$. Aplicando la ecuación de los gases:

$$2,08 = \frac{0,144}{5} (1 + \alpha) \cdot 0,082 \cdot 523$$

donde, despejando, obtenemos $\alpha = 0,68$

b.- Las presiones parciales de cada componente son:

$$p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = \frac{C\alpha}{C(1+\alpha)} 2,08 = 0,842 \text{ atm} \text{ y } p_{\text{PCl}_5} = \frac{C(1-\alpha)}{C(1+\alpha)} 2,08 = 0,396 \text{ atm}$$

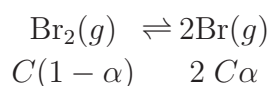
c.-

$$K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} = \frac{0,842^2}{0,396} = 1,79 \text{ atm}$$

d.- $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$, con lo que podremos poner:

$$\Delta G^0 = -8,31 \cdot 523 \ln 1,79 = -2530,39 \text{ J/mol}$$

21.- El equilibrio puede ser expresado de la forma:



a.-

$$K_c = \frac{\left(\frac{2 \cdot 0,2 \cdot 0,8}{0,5}\right)^2}{\frac{0,2(1-0,8)}{0,5}} = 5,12 \text{ mol/L}$$

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = 5,12 \cdot 0,082 \cdot 873 = 366,52 \text{ atm}$$

b.- La presión total será

$$P = \frac{0,2}{0,5} (1 + 0,8) 0,082 \cdot 873 = 51,54 \text{ atm}$$

Las presiones parciales serán:

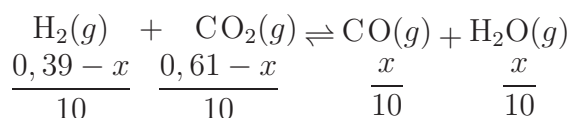
$$P_{\text{Br}} = \frac{\frac{2 \cdot 0,2 \cdot 0,8}{0,5}}{\frac{0,2(1+0,8)}{0,5}} 51,54 = 45,81 \text{ atm}$$

$$P_{\text{Br}_2} = \frac{\frac{0,2 \cdot (1 - 0,8)}{0,5}}{\frac{0,2(1 + 0,8)}{0,5}} 51,54 = \mathbf{5,73 \text{ atm}}$$

c.- Si al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza hacia la derecha, la reacción debe ser endotérmica ya que, según el principio de Le Chatelier, un aumento de temperatura desplaza el equilibrio hacia donde $\Delta H > 0$. Si se introduce Ar y se mantiene constante el volumen, la presión total aumenta, con lo que, al ser $K_p = \frac{\chi_{\text{Br}}^2}{\chi_{\text{Br}_2}} P$, un aumento de presión producirá un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda, ya que el valor de K_p no varía si no lo hace la temperatura.

- 22.- a.- Al tratarse de un proceso endotérmico, un aumento de temperatura favorece la descomposición de CaCO_3 .
- b.- Al Añadir CaCO_3 , el equilibrio no se modifica, al ser la constante de equilibrio función únicamente de la concentración de CO_2 .
- c.- Si aumentamos la presión parcial de CO_2 , el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, pues K_p no varía.
- d.- La reacción se producirá hasta que desaparezca todo el CaCO_3 , ya que el CO_2 no permanece en el recipiente.

23.-



$0,61 - x = 0,35$ de donde se obtiene $x = 0,26$

a.-

$$K_c = \frac{\frac{x^2}{100}}{\frac{(0,39 - x)(0,61 - x)}{100}} = \frac{0,26^2}{0,13 \cdot 0,35} = \mathbf{1,486}$$

$$K_p = 1,486 (0,082 \cdot 1523)^0 = \mathbf{1,486}$$

b.- El número total de moles será $(0,69 - x) + (0,31 - x) + x + x = 1$, por lo que, aplicando la ecuación general de los gases perfectos:

$$P \cdot 10 = 1 \cdot 0,082 \cdot 1523 \quad P = \mathbf{12,49 \text{ atm}}$$

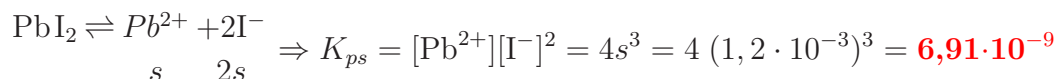
Las presiones parciales serán:

$$p_{\text{CO}} = p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{x}{1} 12,49 = \mathbf{3,715 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{H}_2} = 12,49 \cdot 0,13 = \mathbf{1,624 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{CO}_2} = 12,49 \cdot 0,26 = \mathbf{3,25 \text{ atm}}$$

24.-



25.- El número de moles de cada una de las especies es el siguiente:

$$n_{\text{COCl}_2} = \frac{247,5}{12 + 16 + 71} = 2,5 \quad n_{\text{CO}} = \frac{70}{12 + 16} = 2,5 \quad n_{\text{Cl}_2} = \frac{227,2}{71} = 3,2$$

$$Q = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{\frac{2,5}{5} \cdot \frac{3,2}{5}}{\frac{2,5}{5}} = 0,64$$

- a.- Al ser Q menor que K_c , la reacción no se encuentra en equilibrio. Para que Q se haga igual a K_c , la reacción evolucionará en el sentido de izquierda a derecha, es decir, en el de la descomposición de COCl_2 .
- b.- Una vez alcanzado el equilibrio, podremos poner:

$$K_c = 1,37 = \frac{\frac{2,5 + x}{5} \cdot \frac{3,2 + x}{5}}{\frac{2,5 - x}{5}}$$

de donde obtenemos un valor de $x = \mathbf{0,69}$ moles. En el equilibrio, la mezcla contendrá $\mathbf{3,19}$ moles de CO; $\mathbf{3,89}$ moles de Cl_2 y $\mathbf{1,81}$ moles de COCl_2

- c.- Para disminuir la descomposición de COCl_2 , podemos aumentar la concentración de cloro, aumentar la concentración de CO o aumentar la presión, ya que, por aplicación del principio de Le Chatelier, el equilibrio se desplazará, al aumentar la presión, hacia donde menor sea el número de moles gaseosos.

26.- Los equilibrios serán los siguientes:

$$K_c(1) = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad K_c(2) = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2]}$$

- a.- Si suponemos que el número inicial de moles de agua es a , en el equilibrio (1), tendremos:

$$K_c = \frac{\frac{x}{V} \frac{x}{V}}{\frac{a-x}{V}} = \frac{x^2}{V(a-x)}$$

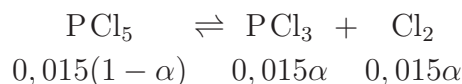
siendo x el número de moles de agua que desaparecen. Al disminuir V , x deberá también disminuir, puesto que K_c es constante. El equilibrio se desplazará, pues, a la izquierda.

- b.- En el equilibrio (2), al ser $K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2]}$ y disminuir el volumen al aumentar la presión, comprobamos que dicha variación no afecta al equilibrio.

c.- Al ser endotérmica la reacción, un aumento de temperatura provoca un desplazamiento del equilibrio hacia la derecha.

27.- 3,15 g de PCl_5 equivalen a 0,015 moles de esta sustancia, pues P.m. $\text{PCl}_5 = 208,5$

a.- El equilibrio es el siguiente:



de donde se deduce:

$$7,93 \cdot 10^{-3} = \frac{(0,015\alpha)^2}{0,015(1 - \alpha)}$$

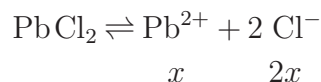
despejando, obtenemos $\alpha = \mathbf{0,51}$

b.- Aplicando la ecuación de los gases: $1 \cdot 1 = n \cdot 0,082 \cdot 273$, obteniéndose $n = 0,045$ moles de cloro. En el equilibrio, tendremos:

$$7,93 \cdot 10^{-3} = \frac{(0,015\alpha)(0,045 + 0,015\alpha)}{0,015(1 - \alpha)}$$

obteniéndose $\alpha = \mathbf{0,144}$

28.- El equilibrio viene representado por:

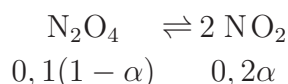


a.- Al ser $x = 1,6 \cdot 10^{-2}$; $[\text{Cl}^-] = 2x = \mathbf{3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$

b.- $K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = (1,6 \cdot 10^{-2})(3,2 \cdot 10^{-2})^2 = \mathbf{1,64 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}$

c.- La adición de Cl^- provocará un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda, esto es, disminuye la solubilidad del PbCl_2 .

29.- Si representamos el equilibrio mediante:



el número total de moles será $0,1 - 0,1\alpha + 0,2\alpha = 0,1(1 + \alpha)$.

a.- Aplicando la ecuación de los gases: $3,18 \cdot 1 = 0,1(1 + \alpha) \cdot 0,082 \cdot 318$, de donde se obtiene $\alpha = \mathbf{0,22}$

b.-

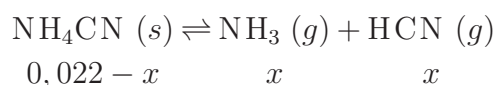
$$K_c = \frac{(2 \cdot 0,1 \cdot 0,22)^2}{0,1(1 - 0,22)} = \mathbf{0,025 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

c.- Las presiones parciales son las siguientes:

$$p_{N_2O_4} = \frac{3,18 \cdot 0,1(1 - 0,22)}{0,1(1 + 0,22)} = \mathbf{2,033 \text{ atm}}$$

$$p_{NO_2} = \frac{3,18 \cdot 2 \cdot 0,1 \cdot 0,22}{0,1(1 + 0,22)} = \mathbf{1,147 \text{ atm}}$$

30.- 1 g de NH_4CN equivale a $1/44 = 0,022$ moles de este compuesto. El equilibrio puede ser representado por:



a.- El número total de moles será $2x$ por lo que, aplicando la ecuación de los gases:

$$0,3 \cdot 1 = 2x \cdot 0,082 \cdot 284 \quad \text{por lo que } x = 6,44 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

las presiones parciales de los gases serán iguales entre sí e igual a la mitad de la presión total, es decir, $0,15 \text{ atm}$. La constante K_p será:

$$K_p = p_{NH_3} \cdot p_{HCN} = 0,15^2 = \mathbf{0,0225 \text{ atm}^2}$$

b.- $K_c = K_p(RT)^{-\Delta n}$, por lo que, sustituyendo, tendremos:

$$K_c = 0,0225(0,082 \cdot 284)^{-2} = \mathbf{4,15 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \cdot l^{-2}}$$

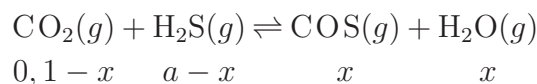
quedarán $0,022 - 6,44 \cdot 10^{-3} = 0,01556$ moles de NH_4CN sin disociar, lo que corresponde a un porcentaje: $\% = (0,01556/0,022)100 = \mathbf{70,7}$

c.- Aplicando la expresión de la constante K_c :

$$K_c = (0,01 + x')(x') = 4,15 \cdot 10^{-5}$$

obtenemos $x' = 0,00315$, con lo que el número de moles de HCN será $\mathbf{0,00315}$ y el de NH_3 $\mathbf{0,01315}$

31.- Para hallar el número inicial de moles de CO_2 , dividimos los $4,4 \text{ g}$ entre 44 (masa molecular del CO_2), obteniendo un resultado de $0,1$ moles. En el equilibrio tendríamos:



siendo $x = 0,01$ moles, tal y como indica el enunciado.

a.- El número de moles en el equilibrio será $0,1 - 0,01 + a - 0,01 + 0,01 + 0,01 = a + 0,1$. Si aplicamos la ecuación de los gases:

$$10 \cdot 2,5 = (0,1 + a)0,082 \cdot 610$$

obteniendo un valor de $a = 0,4$ moles. De esta forma tendremos en el equilibrio $\mathbf{0,09}$ moles de CO_2 , $\mathbf{0,39}$ moles de H_2S y $\mathbf{0,01}$ moles tanto de COS como de agua.

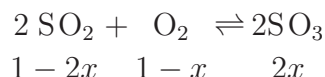
b.- La constante K_c será:

$$K_c = \frac{[\text{COS}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2\text{S}]} = \frac{\left(\frac{0,01}{2,5}\right)^2}{\left(\frac{0,1 - 0,01}{2,5}\right)\left(\frac{0,4 - 0,01}{2,5}\right)} = \mathbf{2,85 \cdot 10^{-3}}$$

La constante K_p tendrá el mismo valor pues en la expresión $K_p = K_c(\text{RT})^{\Delta n}$, vemos que $\Delta n = 0$.

- c.-
- Un aumento en la temperatura produce un aumento en K_c .
 - Al añadir CO_2 , el equilibrio se desplazará hacia la derecha (formación de COS y H_2O).
 - La variación de presión no afectaría a la cantidad de COS al ser $\Delta n = 0$.

32.- El equilibrio puede ser representado de la siguiente forma:



a.- Si tenemos en cuenta el equilibrio anterior y los datos del problema, al ser $[\text{SO}_2] = 1 - 2x = 0,150$ en el equilibrio, tendremos al despejar: $x = 0,425$ moles. La constante K_c será:

$$K_c = \frac{\left(\frac{0,850}{5}\right)^2}{\left(\frac{0,150}{5}\right)^2 \frac{0,575}{5}} = \mathbf{279,22 \text{ atm}^{-1} \cdot l}$$

b.- La fracción molar de cada componente, teniendo en cuenta que el número total de moles será $1 - 2x + 1 - x + 2x = 2 - x = 1,575$; es la siguiente:

$$\chi_{\text{SO}_3} = \frac{0,850}{2 - 0,425} = \mathbf{0,540}$$

$$\chi_{\text{O}_2} = \frac{0,575}{2 - 0,425} = \mathbf{0,365}$$

$$\chi_{\text{SO}_2} = \frac{0,150}{2 - 0,425} = \mathbf{0,095}$$

La presión total se halla aplicando la ecuación de los gases:

$$P \cdot 5 = 1,575 \cdot 0,082 \cdot 1000 = 25,83 \text{ atm}$$

con lo que la presión parcial de cada componente será:

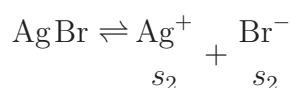
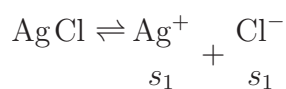
$$p_{\text{SO}_3} = 0,540 \cdot 25,83 = \mathbf{13,95 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{O}_2} = 0,365 \cdot 25,83 = \mathbf{9,43 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{SO}_2} = 0,095 \cdot 25,83 = \mathbf{2,45 \text{ atm}}$$

c.- El rendimiento de la reacción puede ser aumentado incrementando la concentración de reactivos o aumentando la presión, desplazándose el equilibrio en ambos casos hacia la formación de SO_3

33.- a.- El equilibrio para cada una de las sales puede ser expresado de la forma:



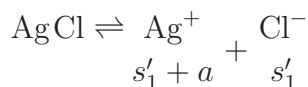
mientras que, por otra parte:

$$K_{ps}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10} = s_1^2$$

$$K_{ps}(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 5,4 \cdot 10^{-13} = s_2^2$$

obteniéndose $s_1 = 1,34 \cdot 10^{-5}$ y $s_2 = 7,35 \cdot 10^{-7}$, por lo que la sustancia más soluble en agua es AgCl

b.- La adición de Ag^+ provocará una disminución de la concentración de ion haluro en cualquiera de los casos. Así, para el AgCl:



Aplicando la ecuación del producto de solubilidad, $K_{ps} = (a+s'_1) \cdot s'_1$, observaremos que s'_1 se hace menor que s_1

34.- a.- Sabiendo que $K_p = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2\text{S}}}$, al tratarse de un equilibrio heterogéneo, tendremos:

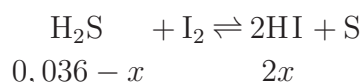
$$K_p = \frac{3,65^2}{9,96} = 1,337 \text{ atm}$$

por otra parte, $K_c = K_p(\text{RT})^{-\Delta n} = 1,337[0,082(273+60)]^{-1} = 0,049 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

b.- Conociendo la presión del H_2S , hallamos su número de moles:

$$\frac{747,6}{760} \cdot 1 = n \cdot 0,082 \cdot 333$$

obteniéndose $n = 0,036$ moles. A partir del equilibrio:



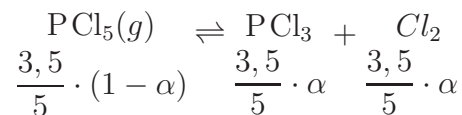
podemos plantear la igualdad:

$$\frac{(2x)^2}{0,036 - x} = 0,049$$

al resolver la ecuación, obtenemos $x = 0,0158$ moles. La presión total se obtendrá de:

$$P = \frac{(0,036 + 0,0158) \cdot 0,082 \cdot 333}{1} = 1,414 \text{ atm}$$

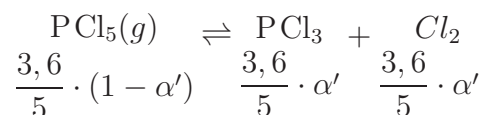
35.- El equilibrio puede ser representado por:



a.- En el equilibrio, $[\text{Cl}_2] = 0,2 = \frac{3,5}{5} \cdot \alpha$, de donde se obtiene $\alpha = \mathbf{0,286}$. Para obtener K_c , sustituimos α por el valor obtenido, quedando:

$$K_c = \frac{\left(\frac{3,5}{5} \cdot 0,286\right)^2}{\frac{3,5}{5} \cdot (1 - 0,286)} = \frac{0,04}{0,5} = \mathbf{0,08}$$

b.- Si añadimos 0,1 moles de PCl_5 , el nuevo equilibrio vendrá dado por:



Sustituyendo en la constante de equilibrio, tendremos:

$$K_c = 0,08 = \frac{\left(\frac{3,6}{5} \cdot \alpha'\right)^2}{\frac{3,6}{5} \cdot (1 - \alpha')}$$

Resolviendo la ecuación, se obtiene $\alpha = 0,282$, con lo que el número de moles de PCl_5 será $3,6 \cdot (1 - 0,282) = \mathbf{2,585}$, mientras que el número de moles, tanto de PCl_3 como de Cl_2 será $3,6 \cdot 0,282 = \mathbf{1,016}$. La presión total se deducirá de la igualdad:

$$P \cdot 5 = (2,585 + 1,016 + 1,016) \cdot 0,082 \cdot 525$$

obteniéndose $P = \mathbf{39,73 \text{ atm}}$

36.- La síntesis del metanol se puede representar por:



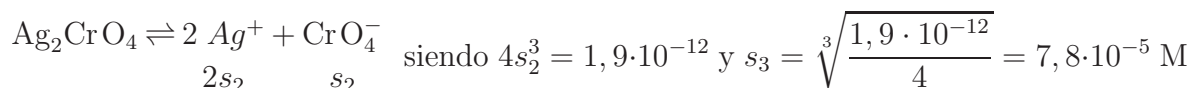
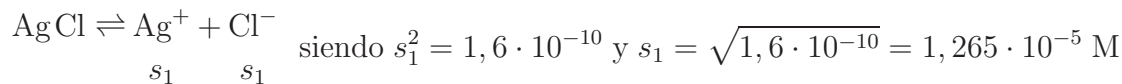
a.- Al ser endotérmico el proceso, un aumento de temperatura provocará un desplazamiento del equilibrio hacia la derecha, siguiendo el principio de Le Chatelier, con lo que el rendimiento será superior a altas temperaturas.

b.- Teniendo en cuenta que:

$$K_c = \frac{1}{\frac{n_2}{V} \left(\frac{n_3}{V}\right)^2} = \frac{V^3}{n_2 \cdot (n_3)^2}$$

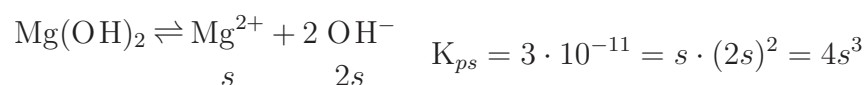
siendo n_2 y n_3 los números de moles de monóxido de carbono e hidrógeno, respectivamente, veremos que al aumentar la presión, disminuye el volumen, con lo que el equilibrio se desplazará hacia la derecha, es decir, hacia la formación de metanol.

37.- Los equilibrios correspondientes a ambas sales son, respectivamente:



por lo que se deduce que el Ag_2CrO_4 es más soluble que el AgCl

38.- El equilibrio correspondiente al hidróxido de magnesio será el siguiente:



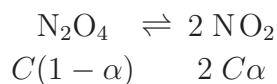
a.- La solubilidad será:

$$s = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 10^{-11}}{4}} = \mathbf{1,96 \cdot 10^{-4} \text{ M}}$$

b.- El pH será:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 14 + \log[\text{OH}^-] = 14 + \log(2 \cdot 1,96 \cdot 10^{-4}) = \mathbf{10,59}$$

39.- El número de moles de tetraóxido de dinitrógeno será $0,45/92 = 4,89 \cdot 10^{-3}$ (92 es la masa molecular del N_2O_4). La concentración inicial de esta sustancia será: $c = 4,89 \cdot 10^{-3}/0,25 = 0,0196 \text{ M}$. Sabiendo que $\alpha = 0,42$, podemos plantear el siguiente equilibrio:



a.-

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(2C\alpha)^2}{C(1-\alpha)} = \frac{4 \cdot 0,0196 \cdot 0,42^2}{1 - 0,42} = \mathbf{0,024}$$

b.- Teniendo en cuenta que la temperatura no varía, la constante K_c será la que hemos calculado, por lo que podemos poner:

$$0,024 = \frac{(2C_1\alpha_1)^2}{C_1(1-\alpha_1)} \quad \text{siendo } C_1 = \frac{4,89 \cdot 10^{-3}}{0,125} = 0,039$$

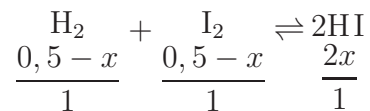
Así pues:

$$0,024 = \frac{4 \cdot 0,039 \cdot \alpha_1^2}{1 - \alpha_1}$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado, obtenemos $\alpha_1 = 0,32$, con lo que las concentraciones en el equilibrio serán:

$$[\text{NO}_2] = 2 C_1 \alpha_1 = \mathbf{0,025 \text{ mol/L}} \text{ y } [\text{N}_2\text{O}_4] = C_1(1 - \alpha_1) = \mathbf{0,026 \text{ mol/L}}$$

40.- a.- Para el equilibrio, podemos poner los siguiente:



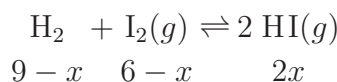
Tendremos entonces que:

$$K_c = 54,3 = \frac{(2x)^2}{(0,5-x)^2}$$

obteniéndose $x = 0,393$ moles. Las concentraciones de H_2 e I_2 serán, pues, en el equilibrio: $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0,107 \text{ mol/L}$

b.- $K_p = K_c (\text{RT})^{\Delta n}$. Al ser $\Delta n = 0$, tendremos que $K_p = K_c$.

41.- A partir del equilibrio:



y de los datos del problema, tendremos que $2x = 10$, es decir, $x = 5$ moles. Con este dato, podemos hallar la constante K_c de la forma:

$$K_c = \frac{\left(\frac{10}{V}\right)^2}{\frac{9-x}{V} \frac{6-x}{V}} = 25$$

a.- Aplicando esta constante de equilibrio, tendremos:

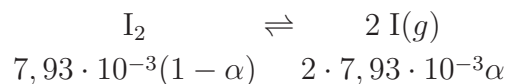
$$25 = \frac{2x}{(5-x)^2}$$

lo que nos da un valor de $x = 4,41$ moles (la otra solución es mayor que 5 moles y, por tanto, debe ser descartada). Por tanto, tendremos que $n_{\text{H}_2} = n_{\text{I}_2} = \mathbf{0,59 \text{ moles}}$ y $n_{\text{HI}} = \mathbf{8,82 \text{ moles}}$

- b.-
- El volumen no influye en el valor de K_c , por lo que la afirmación es falsa.
 - Al ser endotérmica la reacción, un aumento de temperatura desplaza el equilibrio hacia la derecha, por lo que aumenta la presión parcial de HI. La afirmación es, por tanto, falsa
 - Al ser $\Delta n = 0$, $K_c = K_p (\text{RT})^0 = K_p$. En este sentido, la frase sería correcta, pero, por otra parte, la constante K_c depende de la temperatura, según la expresión $\Delta G^0 = -\text{RT} \ln K_p$, por lo que K_p varía con la temperatura, siendo así incorrecta la afirmación.

42.- El número de moles de I_2 será: $n = 1,998/2 \cdot 127 = 7,93 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, coincidiendo este valor con la concentración inicial de yodo, al tener el recipiente un volumen de 1 L

a.- El equilibrio será el siguiente:



La concentración total de gases será $C(1-\alpha) + 2 C\alpha = 7,93 \cdot 10^{-3}(1 + \alpha)$. Aplicando la ecuación de los gases:

$$1,33 = 7,93 \cdot 10^{-3}(1 + \alpha) \cdot 0,082 \cdot 1473$$

Obteniéndose $\alpha = \mathbf{0,388}$

b.- Para hallar K_c , podemos poner:

$$K_c = \frac{(2 \cdot 7,93 \cdot 10^{-3} \cdot 0,388)^2}{7,93 \cdot 10^{-3}(1 - 0,388)} = \mathbf{7,80 \cdot 10^{-3}}$$

mientras que $K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = 7,8 \cdot 10^{-3}(0,082 \cdot 1473) = \mathbf{0,945}$, ya que $\Delta n = 1$.

c.- Puesto de K_c es constante a una temperatura dada y se cumple que:

$$K_c = \frac{(2C\alpha)^2}{C(1 - \alpha)} = \frac{4C\alpha^2}{1 - \alpha}$$

deducimos que el grado de disociación depende de la concentración.

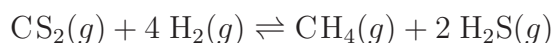
43.- 160 mL de Na_2SO_4 0,01 M contiene $160 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01 = 1,6 \cdot 10^{-3}$ moles de SO_4^{2-} , mientras que 240 mL de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0,015 M contienen $240 \cdot 10^{-3} \cdot 0,015 = 3,6 \cdot 10^{-3}$ moles de Ba^{2+} . Al mezclar estas disoluciones, suponiendo los volúmenes aditivos, tendremos que;

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{1,6 \cdot 10^{-3}}{0,16 + 0,24} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{3,6 \cdot 10^{-3}}{0,16 + 0,24} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

El producto $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ tendrá el valor $\mathbf{3,6 \cdot 10^{-5}}$, muy superior al valor de K_{ps} , por lo que se producirá precipitación del sulfato de bario.

44.- a.- Para el equilibrio:



podemos poner:

$$K_c = \frac{\frac{x}{2,5} \left(\frac{2x}{2,5} \right)^2}{\frac{0,6 - x}{2,5} \left(\frac{0,8 - 4x}{2,5} \right)^4} = \frac{4x^3}{(0,6 - x)(0,8 - 4x)^4} 2,5^2$$

Si tenemos en cuenta que, para el equilibrio, $[\text{CH}_4] = 0,045 = \frac{x}{2,5}$, tendremos que $x = 0,1125$ moles. Así pues:

$$K_c = \frac{4 \cdot 0,1125^3}{(0,6 - 0,1125)(0,8 - 4 \cdot 0,1125)^4} \cdot 2,5^2 = \mathbf{4,86}$$

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_p = 4,86(0,082,673)^{-2} = \mathbf{1,6 \cdot 10^{-3}}$$

b.- El grado de disociación del CS_2 será:

$$\alpha = \frac{\text{moles disociados}}{\text{moles iniciales}} = \frac{0,1125}{0,6} = \mathbf{0,1875 \quad (18,75 \%)}$$

c.- Aplicando el Principio de Le Châtelier, un aumento en la presión hace que el equilibrio tienda a desplazarse hacia donde el número de moles gaseosos sea menor, en nuestro caso, hacia la derecha. Por tanto, el equilibrio se desplaza hacia la formación de metano y sulfuro de hidrógeno.

45.- Para el cromato de plata se cumple que: $K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$, por lo que:

$$2 \cdot 10^{-12} = 0,2[\text{Ag}^+]^2$$

. Por tanto, para que precipite el cromato de plata, deberá cumplirse que:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-12}}{0,2}} = 3,16 \cdot 10^{-6}$$

De la misma forma, para el cloruro de plata, tendremos que: $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$, por lo que:

$$1,7 \cdot 10^{-10} = 0,08[\text{Ag}^+]$$

Para que precipite el cloruro de plata:

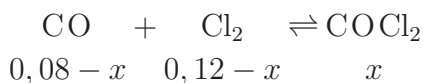
$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{0,08} = 2,125 \cdot 10^{-9}$$

Dado que $[\text{Ag}^+]$ es menor para el cloruro de plata, será ésta la sal que precipite en primer lugar.

46.- a.- El número de moles iniciales para monóxido de carbono y cloro es:

$$n_{\text{CO}} = 2,24/28 = 0,08 \text{ moles} \quad \text{y} \quad n_{\text{Cl}_2} = 8,52/71 = 0,12 \text{ moles}$$

En el equilibrio:



Siendo el número total de moles $0,08 - x + 0,12 - x + x = 0,2 - x$. Aplicando la ecuación de los gases, tendremos:

$$\frac{780}{760} 10 = (0,2 - x)0,082(465 + 273)$$

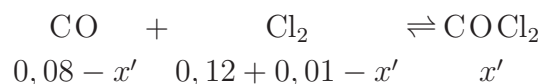
. Despejando, obtenemos $x = 0,03$ moles, con lo que la constante K_c será:

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = \frac{\frac{0,03}{10}}{\frac{0,08 - 0,03}{10} \frac{0,12 - 0,03}{10}} = \mathbf{66,67}$$

Para hallar K_p :

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \rightarrow K_p = 66,67(0,082 \cdot 738)^{-1} = \mathbf{1,10}$$

b.- Al añadir 0,01 mol de Cl_2 a la mezcla, el equilibrio quedará de la forma:



Aplicando la constante de equilibrio, K_c , obtenida en el apartado anterior:

$$66,67 = \frac{\frac{x'}{10}}{\frac{0,08 - x'}{10} \frac{0,13 - x'}{10}}$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado, obtenemos $n_{\text{COCl}_2} = x' = \mathbf{0,032}$ moles, $n_{\text{CO}} = \mathbf{0,048}$ moles y $n_{\text{Cl}_2} = \mathbf{0,098}$ moles

47.- a.- La entalpía de la reacción es:

$$\Delta H^0 = 2 \Delta H_f^0 (\text{SO}_3) - 2 \Delta H_f^0 (\text{SO}_2) = 2(-395) - 2(-296) < 0$$

Al ser exotérmica la reacción, un aumento de temperatura desplazará el equilibrio hacia donde la reacción sea endotérmica, es decir, hacia la izquierda (descomposición del SO_3 en SO_2 y O_2).

- b.- Un aumento de presión tenderá a desplazar el equilibrio hacia donde el número de moles gaseosos sea menor, es decir, hacia la derecha (formación de SO_3)
- c.- El equilibrio no viene afectado por la presencia de un catalizador, pues éste actúa solamente aumentando la velocidad de reacción, tanto del proceso directo como del inverso.
- d.- Si nos fijamos en los coeficientes de la reacción ajustada, veremos que por cada mol de oxígeno que reacciona, se forman dos moles de trióxido de azufre, por lo que al reaccionar 64 g de O_2 (2 moles), se producirán 4 moles de SO_3 . Aplicando la ecuación de los gases, tendremos:

$$PV = nRT \rightarrow 1 \cdot V = 4 \cdot 0,082 (273 + 45)$$

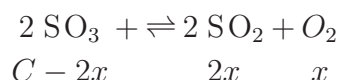
Resolviendo, se obtiene $V = \mathbf{104,3 \text{ L de SO}_3}$

48.- El número de moles de SO_3 vendrá dado por:

$$n = \frac{1,2}{80} = 0,015$$

Siendo 80 la masa molecular del SO_3 .

a.- El equilibrio puede ser planteado de la forma:



Con una constante de equilibrio $K_c = \frac{(2x)^2 \cdot x}{(C - 2x)^2}$

(Al ser el volumen del recipiente de 1 L, el valor de las concentraciones coincide con el del número de moles)

El número total de moles en el equilibrio será: $n = 0,015 - 2x + 2x + x = 0,015 + x$. Aplicando la ecuación de los gases ideales, tendremos:

$$PV = nRT \quad \text{por lo que} \quad 2 \cdot 1 = (0,015 + x)0,082 \cdot (830 + 273)$$

Obteniéndose $x = 0,012$ moles. Así pues, la constante K_c tendrá el valor:

$$K_c = \frac{4 \cdot 0,012^3}{(0,015 - 0,012)^2} = \mathbf{0,768 \text{ mol/L}}$$

b.- Por el Principio de Le Chatelier, al aumentar la presión, el sistema evoluciona hacia donde el número de moles gaseosos es menor, es decir, hacia la formación de SO_3

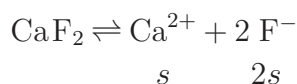
49.- a.- Una cantidad de 150 g de CO_2 corresponde a un número de moles de este compuesto, $n = 150/44 = 3,41$. Para producirlos, se necesita la misma cantidad de moles de C (suponiendo un rendimiento del 100 %). Al ser el rendimiento del 45 %, la cantidad de carbono que debe consumirse será:

$$n_C = 3,41 \frac{100}{45} = 7,57 \text{ moles} \quad \text{con lo que:} \quad \Delta H = -393 \cdot 7,57 = \mathbf{-2975 \text{ kJ}}$$

b.- i) Al ser exotérmica la reacción, un aumento en la temperatura del sistema produciría un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda (descomposición del CO_2).

ii) Al no haber variación en el número de moles gaseosos en ambos miembros, un aumento en la presión no afecta al equilibrio.

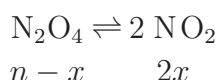
50.- Para el CaF_2 podemos poner el siguiente equilibrio:



a.- Al ser $s = 0,017$, $[F^-] = 2s = 0,034 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. La concentración, expresada en g/L será: $[F^-] = 0,034 \cdot 19 = \mathbf{0,65 \text{ g/L}}$

b.- $K_{ps} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = (0,017)(0,034)^2 = \mathbf{1,96 \cdot 10^{-5}}$

51.- La disociación del tetraóxido de dinitrógeno puede ser representada por:



a.- En el equilibrio, el número total de moles será: $n_{eq} = n - x + 2x = n + x$. Teniendo en cuenta que $n = 55,2/92 = 0,6$ (92 es la masa molecular del tetraóxido de dinitrógeno, y aplicando la ecuación de los gases, $PV = nRT$, tendremos que:

$$\frac{1520}{760} \cdot 10 = (0,6 + x)0,082 \cdot 348,2$$

Despejando, nos queda que $x = 0,1$ mol, por lo que, en el equilibrio tendremos:

$$n_{N_2O_4} = 0,6 - 0,1 = \mathbf{0,5 \text{ moles}} \quad \text{y} \quad n_{NO_2} = 2 \cdot 0,1 = \mathbf{0,2 \text{ moles}}$$

b.- Para hallar la constante K_p , calculamos previamente la constante K_c , cuyo valor es:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(1,2/10)^2}{0,5/10} = 0,288$$

A continuación, mediante la expresión $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$, calculamos:

$$K_p = 0,288 \cdot 0,082 \cdot 348,2 = \mathbf{8,22 \text{ atm}}$$

c.- Teniendo en cuenta que:

$$K_c = \frac{(2x/V)^2}{(n-x)/V} = \frac{4x^2}{(n-x)V}$$

Podremos afirmar que una disminución del volumen produce un desplazamiento de la reacción hacia donde haya un menor número de moles gaseosos, es decir, hacia la formación de N_2O_4 .

52.- El número de moles de F^- y de Ba^{2+} serán, respectivamente:

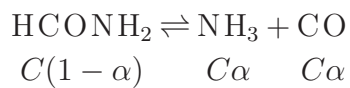
$$n_{F^-} = 50 \cdot 10^{-3} \cdot 0,04 = 0,02 \quad n_{Ba^{2+}} = 50 \cdot 10^{-3} \cdot 0,02 = 0,01$$

Teniendo en cuenta que $K_{ps} = [Ba^{2+}][F^-]^2 = 10^{-5,7} = 2 \cdot 10^{-6}$ y que el producto de la concentración de Ba^{2+} por la concentración de F^- elevada al cuadrado, según los datos del problema es:

$$[Ba^{2+}][F^-]^2 = \frac{0,02}{0,05 + 0,05} \left(\frac{0,01}{0,05 + 0,05} \right)^2 = 4 \cdot 10^{-3}$$

El valor de este producto es superior al de K_{ps} , por lo que precipitará el BaF_2 .

53.- El equilibrio es el siguiente:



La concentración C será:

$$C = \frac{112,5/45}{5} = 0,5 \text{ M}$$

a.- A partir del valor de K_c , tendremos:

$$4,8 = \frac{(0,5\alpha)^2}{0,5(1 - \alpha)}$$

Resolviendo la ecuación, obtenemos $\alpha = \mathbf{0,91}$

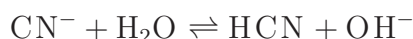
b.- La constante K_p será:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = 4,8(0,082 \cdot 403)^{(2-1)} = \mathbf{158,62}$$

Capítulo 8

Ácidos y bases

- 1.- El hecho de que el pH sea mayor que 7 nos indica que partimos de una disolución de CN^- que experimenta el siguiente proceso de hidrólisis:



Si el pH es de 9, podremos poner que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9}$ y $[\text{OH}^-] = 10^{-5}$. Hallando la constante de hidrólisis:

$$K_h = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-10}} = 2,08 \cdot 10^{-5}$$

tendremos::

$$2,08 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{HCN}] \cdot 10^{-5}}{[\text{CN}^-]}$$

por lo que:

$$\frac{[\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} = \mathbf{2,08}$$

- 2.- KCN: Es una sal de ácido débil y base fuerte, por lo que experimenta hidrólisis de la forma: $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$, dando lugar a un pH básico.

NaNO_2 : Al igual que el caso anterior, se trata de una sal de ácido débil y base fuerte, por lo que la hidrólisis de esta sal: $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{OH}^-$ dará lugar a un pH básico.

NH_4Cl : Se trata en este caso de una sal de ácido fuerte y base débil, que experimenta la siguiente hidrólisis: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$, dando lugar a un pH ácido.

RbNO_3 : Se trata de una sal de ácido fuerte y base fuerte, por lo que esta sal no experimenta hidrólisis, siendo el pH neutro.

- 3.- a.- Verdadero: las sales de ácido fuerte y base débil
b.- Verdadero: las sales de ácido débil y base fuerte
c.- Falso: se produce una disolución reguladora de $\text{pH} = \text{p}K_a$

d.- Verdadero: la disociación del HCl es total, por lo que $[H^+] = 10^{-6}$ y $pH = 6$.

4.- a.- Al ser 10 el pH, se cumplirá que $[OH^-] = 10^{-4} = [NaOH]$, pues la disociación de la base es completa. Así pues:

$$10^{-4} = \frac{n^\circ \text{ moles}}{0,25}$$

La masa de NaOH será, entonces: $m = 2,5 \cdot 10^{-5} \cdot 40 = \mathbf{0,001 \text{ g}}$

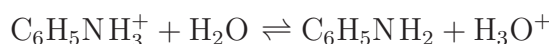
b.- Para neutralizar la disolución de NaOH se necesitan 0,05 moles de ácido, que corresponderán a $0,05 \cdot 36,5 = 1,825 \text{ g}$ de HCl. Estos gramos se encuentran en una masa de disolución de $1,825 \cdot 100 / 36 = 5,07 \text{ g}$, que a su vez, corresponden a un volumen de $5,07 / 1,2 = 4,22 \text{ cm}^3$

Una vez neutralizada la disolución, será preciso añadir un volumen suplementario V de disolución de HCl. La masa añadida será $V \cdot 1,2 \cdot 0,36$. Suponiendo los volúmenes aditivos, tendremos:

$$10^{-3} = \frac{V \cdot 1,2 \cdot 0,36}{0,25 + 0,00422 + V \cdot 10^{-3}}$$

Resolviendo esta ecuación, obtendremos $V = 0,021 \text{ cm}^3$, por lo que el volumen total de disolución necesario será $4,22 + 0,021 = 4,241 \text{ cm}^3$, por lo que la masa de la disolución será: $m = 4,241 \cdot 1,2 = \mathbf{5,09 \text{ g}}$

5.- Al mezclar 25 ml de anilina 0,01 M con 25 ml de HNO_3 0,01 M se obtiene un número de moles de ion $C_6H_5NH_3^+$ de $0,025 \cdot 0,01 = 2,5 \cdot 10^{-4}$. Este ion experimenta el siguiente proceso de hidrólisis:



Sabiendo que la constante K_b para la anilina es:

$$4,2 \cdot 10^{-10} = \frac{[C_6H_5NH_3^+][OH^-]}{[C_6H_5NH_2]}$$

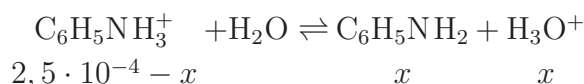
Multiplicando numerador y denominador por $[H_3O^+]$, tendremos:

$$4,2 \cdot 10^{-10} = \frac{[C_6H_5NH_3^+][OH^-][H_3O^+]}{[C_6H_5NH_2][H_3O^+]}$$

por lo cual:

$$\frac{4,2 \cdot 10^{-10}}{10^{-14}} = \frac{[C_6H_5NH_3^+]}{[C_6H_5NH_2][H_3O^+]} = \frac{1}{K_h} \Rightarrow K_h = 2,38 \cdot 10^{-5}$$

Sabiendo que el proceso de hidrólisis es:



Aplicando la constante de hidrólisis, tendremos:

$$2,38 \cdot 10^{-5} = \frac{\left(\frac{x}{50 \cdot 10^{-3}}\right)^2}{\frac{2,5 \cdot 10^{-4} - x}{50 \cdot 10^{-3}}}$$

De donde obtenemos un valor de $x = 1,72 \cdot 10^{-5}$, siendo:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,72 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-2}} = 3,44 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \text{pH} = \mathbf{3,46}$$

- 6.- Multiplicando numerador y denominador de la constante K_b para el amoníaco por $[\text{H}_3\text{O}^+]$, tendremos:

$$1,6 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}$$

A partir de esta expresión, podemos deducir la constante de hidrólisis del NH_4^+ , de la siguiente forma:

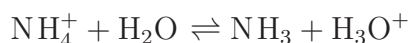
$$\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{10^{-14}} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_h} \Rightarrow K_h = 6,25 \cdot 10^{-10}$$

Utilizando esta constante de hidrólisis, podremos poner:

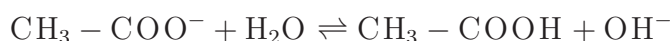
$$6,25 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0,2 - x} \simeq \frac{x^2}{0,2}$$

ya que, al ser muy pequeña la constante, hemos despreciado x frente a $0,2$. Así pues: $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,11 \cdot 10^{-5}$ y $\text{pH} = \mathbf{4,95}$

- 7.- El cloruro de amonio es una sal de ácido fuerte y base débil. El ion amonio experimentará el siguiente proceso de hidrólisis:



lo que produce un pH ácido. El acetato de sodio es, por el contrario, una sal de ácido débil y base fuerte, por lo que la hidrólisis del ion acetato:



producirá un pH alcalino.

- 8.- El número de moles de NH_3 será $n = \frac{7}{17} = 0,412$, con lo que la concentración inicial de NH_3 será:

$$[\text{NH}_3] = \frac{0,412}{0,5} = 0,824 \text{ mol/l}$$

a.- Conocida la constante K_b para el amoníaco, tendremos:

$$1,85 \cdot 10^{-5} \simeq \frac{x^2}{0,824} \Rightarrow x = 3,9 \cdot 10^{-3}$$

(puesto que hemos despreciado la cantidad de amoníaco que ha desaparecido en el equilibrio)

$$\text{pH} = 14 - \log(3,9 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{11,59}$$

b.- Aplicando la igualdad $V \cdot N = V' \cdot N'$, tendremos:

$$0,824 \cdot 250 = V' \cdot 0,1 \Rightarrow V' = \mathbf{2060 \text{ cm}^3}$$

9.- Según Lewis, un ácido es toda sustancia capaz de aceptar un par de electrones, mientras que una base es aquella sustancia capaz de ceder un par de electrones. El ácido debe tener su octeto de electrones incompleto, mientras que la base debe tener algún par de electrones solitarios. Según esta teoría, en el BCl_3 , el boro es capaz de aceptar un par de electrones hasta alcanzar 8 electrones en su último nivel, por lo que se comporta como un ácido, mientras que el N del NH_3 posee un par de electrones solitario que puede ceder al boro, comportándose el amoníaco como una base

10.- a.- Aplicando el valor de K_a para el ácido acético, tendremos:

$$2 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{CH}_3 - \text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3 - \text{COOH}]} = \frac{x^2}{0,01}$$

(Se desprecia la cantidad de ácido acético que ha desaparecido en el equilibrio)

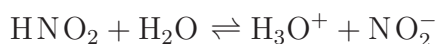
$$x = 4,47 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \text{pH} = \mathbf{3,35}$$

b.- El número de moles de HCl del que disponemos es: $n = 10 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3} = 10^{-5}$. Para obtener el pH del anterior apartado, deberemos diluir en agua hasta que la concentración de protones, $[\text{H}^+] = 4,47 \cdot 10^{-4}$, por lo que:

$$4,47 \cdot 10^{-4} = \frac{10^{-5}}{10^{-2} + V}$$

y, resolviendo esta ecuación, obtenemos que $V = \mathbf{0,0124 \text{ l} = 12,4 \text{ ml}}$

11.- a.- El ácido nitroso se disocia de la siguiente forma:



La constante de disociación es:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} \simeq \frac{(10^{-2,2})^2}{0,1 - 10^{-2,2}} = \mathbf{4,23 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}}$$

b.- La constante varía con la temperatura. La energía libre de Gibbs está relacionada con la constante por la expresión $\Delta G^0 = -RT \ln K$, con lo que se puede ver que, al ser ΔG^0 constante para una reacción dada, una variación de T debe producir una variación de K_a .

12.- La disolución de mayor pH será la correspondiente al ácido más débil (menos disociado), que es, a su vez, aquel de menor constante K_a

13.- a.- El número de moles de $\text{CH}_3\text{-COOH}$ será $10/60 = 0,167$. La concentración, expresada en moles/litro será: $c = 0,167/0,5 = 0,33$ Conocida la constante K_a , podremos poner:

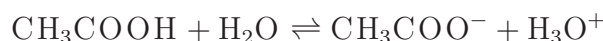
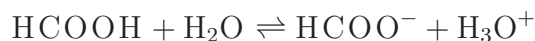
$$1,5 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,33 - x} \simeq \frac{x^2}{0,33}$$

De aquí se obtiene $x = \sqrt{5 \cdot 10^{-6}}$ y $\text{pH} = \mathbf{2,65}$

b.- En este caso, la normalidad coincide con la molaridad, por lo que podemos poner:

$$0,33 \cdot 0,25 = 0,1 \cdot V \Rightarrow V = \mathbf{0,825 \text{ l}}$$

14.- a.- La disociación del HCOOH y del $\text{CH}_3\text{-COOH}$ en agua son las siguientes:



Las base conjugada del HCOOH es HCOO^- , mientras que la del CH_3COOH es el CH_3COO^-

b.- Para saber cuál de las dos bases conjugadas es la más fuerte, deberemos conocer el valor de K_a para cada uno de los ácidos. Aquel cuya constante sea menor (ácido más débil), tendrá la base conjugada más fuerte.

15.- La molaridad de esta disolución será: $M = \frac{1,2}{0,1} = 0,25$

a.-

$$5 \cdot 10^{-4} = \frac{C^2 \alpha^2}{C(1 - \alpha)} = \frac{0,25 \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Resolviendo esta ecuación, obtenemos que $\alpha = \mathbf{0,0437}$

b.- Sabiendo que $[\text{H}^+] = C \cdot \alpha = 0,011$, tendremos $\text{pH} = \mathbf{1,96}$

16.- a.- Sabiendo que la constante K_a para el ácido acético es:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{CH}_3 - \text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3 - \text{COOH}]}$$

y que el pH es 3, podemos poner: $(10^{-3})^2 = c \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}$, de donde la concentración inicial de ácido acético diluido será $[\text{CH}_3\text{-COOH}] = 5,55 \cdot 10^{-2}$. A partir de aquí, tendremos:

$$5,55 \cdot 10^{-2} = \frac{n}{0,15} \Rightarrow n = 0,0083 \text{ moles de ácido acético}$$

Y la concentración inicial será: $[\text{CH}_3\text{-COOH}] = \frac{0,0083}{0,1} = \mathbf{0,083 \text{ M}}$

b.- Conocida la constante K_a podemos poner:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

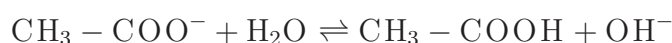
de donde, despejando, obtendremos: $\alpha = \mathbf{0,0146}$. La concentración de ácido sin disociar en el equilibrio será $C(1 - \alpha) = 0,083(1 - 0,0146) = \mathbf{0,082 \text{ M}}$

17.- La cantidad de 0,92 g de sodio equivalen a $\frac{0,92}{23} = 0,4$ moles de Na que darán lugar a la misma cantidad de moles de NaOH

a.- Aplicando la expresión $V \cdot N = V' \cdot N'$, tendremos que $V \cdot 1 = 0,04$, por lo que:

$$V = \mathbf{0,04 \text{ l}}$$

b.- El pH será básico, porque el ion $\text{CH}_3\text{-COO}^-$ experimenta el siguiente proceso de hidrólisis:



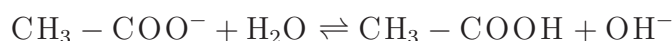
18.- a.- Al tratarse de un ácido fuerte, el HCl se encuentra completamente disociado, por lo que la concentración inicial, tanto de H_3O^+ como de Cl^- será 0,05 M. Al añadir 1,5 g de NaCl a la disolución, estamos añadiendo $1,5/58,5 = 0,0256$ moles de Na^+ y de Cl^- , por lo que:

$$[\text{Na}^+] = \frac{0,0256}{0,15} = \mathbf{0,171 \text{ M}} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,05 \cdot 0,05}{0,15} = 0,0167 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0,05 \cdot 0,05 + 0,0256}{0,15} = 0,187 \text{ M}$$

b.- $\text{pH} = -\log 0,0167 = \mathbf{1,78}$

19.- a.- El ion acetato experimenta hidrólisis:



La constante de hidrólisis, K_h será:

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3 - \text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3 - \text{COO}^-]} = \frac{10^{-14}}{K_a} = 5,88 \cdot 10^{-10}$$

Esta constante puede ponerse de la forma:

$$5,88 \cdot 10^{-10} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Si despreciamos α frente a 1, tendremos: $\alpha = \sqrt{\frac{5,88 \cdot 10^{-10}}{0,2}} = 5,42 \cdot 10^{-5}$,
mientras que $\text{pH} = 14 - \log(0,2 \cdot 5,42 \cdot 10^{-5}) = 9,03$

b.- Al diluir el ion acetato, tendremos que $C = 0,2 \cdot 0,05 / 0,2 = 0,05$ M. Utilizando la constante calculada en el apartado anterior:

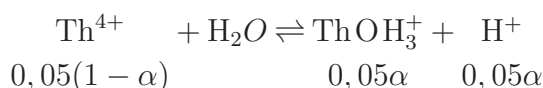
$$5,88 \cdot 10^{-10} = \frac{0,05 \alpha^2}{1 - \alpha}$$

que al despejar, nos da $\alpha = 1,08 \cdot 10^{-4}$ y $C \alpha = 5,42 \cdot 10^{-6}$. La concentración de protones será entonces:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{5,42 \cdot 10^{-6}} = 1,05 \cdot 10^{-9}$$

Por lo que $\text{pH} = -\log 1,05 \cdot 10^{-9} = 8,73$

20.- Para la reacción de hidrólisis de esta sal, podemos poner:



a.- Sabiendo que $0,05\alpha = 10^{-2,8} = 1,58 \cdot 10^{-3}$, de donde se deduce que $\alpha = 0,0317$, podemos poner:

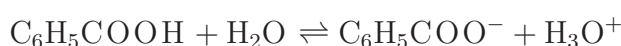
$$K_h = \frac{C \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)} = \frac{0,05 \cdot 0,0317^2}{1 - 0,0317} = 5,19 \cdot 10^{-5}$$

b.- En el equilibrio, $[\text{ThOH}_3^+]$ será $C \cdot \alpha = 1,58 \cdot 10^{-3}$ mol/l

21.- La tabla quedará de la siguiente forma:

Disolución	Temperatura °C	Concentración		pH
		$[\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-]$	
a	10	10^{-6}	$2,95 \cdot 10^{-9}$	6
b	60	10^{-8}	$9,55 \cdot 10^{-6}$	8
c	60	$9,55 \cdot 10^{-11}$	10^{-3}	10,02
d	10	10^{-5}	$10^{-9,53}$	5

- 22.- a.- El NH_3 , puesto que posee pH básico, mientras que el ion NH_4^+ experimenta hidrólisis, dando lugar a un pH ligeramente ácido
- b.- El ion acetato (procedente de un ácido débil) experimenta hidrólisis, dando lugar a un pH alcalino. El NaCl no se hidroliza, siendo su pH neutro. Por tanto, la disolución de acetato sódico tiene un pH más alto.
- c.- El pH será el mismo en ambos casos, pues se trata de sales de un mismo ácido débil y de bases fuertes. El pH será alcalino en ambos casos.
- 23.- La ecuación que representa la ionización del ácido benzoico es la siguiente:



- a.- La constante de ionización será:

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{C^2\alpha^2}{C(1-\alpha)} = \frac{0,05 \cdot 0,0349^2}{1 - 0,0349} = \mathbf{6,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}}$$

- b.- Al diluir hasta un volumen de 10 cm^3 , la concentración del ácido será un tercio de la inicial, es decir $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = 0,015 \text{ mol/l}$. Utilizando el valor de la constante de ionización, tendremos:

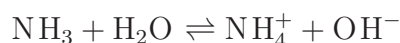
$$6,31 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{x^2}{0,015 - x}$$

de donde, obtenemos $x = 1,837 \cdot 10^{-3}$, con lo que $\text{pH} = \mathbf{2,74}$

- c.- En la reacción de neutralización se cumple que $N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B$, por lo que al sustituir:

$$20 \cdot 0,05 = 0,1 \cdot V \Rightarrow V = \mathbf{10 \text{ cm}^3}$$

- 24.- a.- Al ser el pH 10,63 y cumplirse que $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, tendremos que $\text{pOH} = 14 - 10,63 = 3,37$, y $[\text{OH}^-] = 4,26 \cdot 10^{-4}$.
La ionización del amoníaco viene dada por la ecuación:



Siendo:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(4,26 \cdot 10^{-4})^2}{[0,01 - 4,26 \cdot 10^{-4}]} = \mathbf{1,815 \cdot 10^{-5}}$$

- b.- El número de moles de amoníaco del que disponemos en un volumen de 20 cm^3 de la disolución anterior, será: $n = 20 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01 = 2 \cdot 10^{-4}$. Al diluir hasta un volumen de 100 mL , la nueva concentración de amoníaco será:

$$M = \frac{2 \cdot 10^{-4}}{0,1} = 2 \cdot 10^{-3}$$

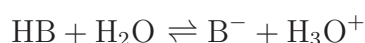
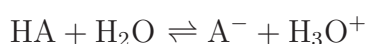
Aplicando el valor de K_b anteriormente calculado, tendremos:

$$1,815 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x^2}{2 \cdot 10^{-3} - x}$$

Resolviendo la anterior ecuación, obtenemos que: $[\text{OH}^-] = 1,9 \cdot 10^{-4}$, por lo que:

$$\text{pH} = 14 - \log 1,9 \cdot 10^{-4} = \mathbf{10,28}$$

25.- La disociación de ambos ácidos puede ser representada por los siguientes equilibrios:



de donde puede deducirse lo siguiente:

- a.- Al ser $[\text{A}^-] > [\text{B}^-]$, la concentración de H_3O^+ en el primer ácido será mayor que en el segundo, por lo que éste (HA) será más fuerte que HB. La afirmación es, por tanto, correcta.
- b.- Puesto que las dos constantes de disociación pueden representarse por:

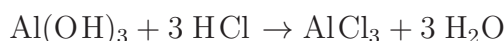
$$K_{HA} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \quad \text{y} \quad K_{HB} = \frac{[\text{B}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HB}]}$$

en el caso de K_{HA} , el numerador será mayor que en K_{HB} , por lo que la afirmación es falsa.

- c.- Al ser HA más fuerte que HB, el pH de la disolución de HA será menor que el de HB, por lo que la afirmación es falsa.
- 26.- a.- Al tratarse de un ácido fuerte y de una base fuerte, el pH será, para el HNO_3 , $\text{pH} = -\log 0,02 = \mathbf{1,7}$, mientras que el del NaOH, será $\text{pH} = 14 + \log[\text{OH}^-] = 14 - 1,30 = \mathbf{12,70}$
- b.- Al mezclar el ácido con la base, tendremos $75 \cdot 10^{-3} \cdot 0,02 = 1,5 \cdot 10^{-3}$ equivalentes de ácido y $25 \cdot 10^{-3} \cdot 0,05 = 1,25 \cdot 10^{-3}$ equivalentes de base. El número de equivalentes de ácido no neutralizados es la diferencia entre los dos valores anteriores, es decir, $1,5 \cdot 10^{-3} - 1,25 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ equivalentes de ácido nítrico, que corresponden al mismo número de moles. La concentración de ácido será ahora:

$$c = \frac{2,5 \cdot 10^{-4}}{0,1} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ por lo que } \text{pH} = -\log 2,5 \cdot 10^{-3} = \mathbf{2,60}$$

27.- a.- La reacción será:



- b.- Al ser 1,6 el pH de la disolución, tendremos que $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log c$, siendo c la concentración de HCl. Así, $c = 10^{-1,6} = 2,51 \cdot 10^{-2}$ M, correspondientes al mismo número de equivalentes. Para neutralizar esta disolución, necesitaremos $1,5 \cdot 2,51 \cdot 10^{-2}$ equivalentes de $\text{Al}(\text{OH})_3$, por lo que la cantidad de hidróxido de aluminio será:

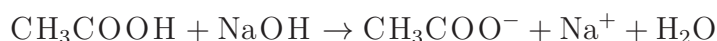
$$1,5 \cdot 2,51 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{78}{3} = 0,978 \text{ g de Al(OH)}_3$$

Como quiera que el antiácido contiene un 40 % de hidróxido de aluminio, la cantidad de antiácido requerida será:

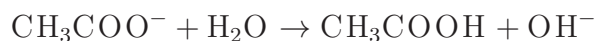
$$m = 0,978 \frac{100}{40} = \mathbf{2,445 \text{ g de antiácido}}$$

- 28.- a.- El número de moles de ácido será $25 \cdot 10^{-3}$ N, mientras que el número de moles de base será $20 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1$. Igualando el número de equivalentes de ácido y base, tendremos: $25 \cdot M = 0,2$; y $M = \mathbf{0,08}$

- b.- La reacción de neutralización es la siguiente:

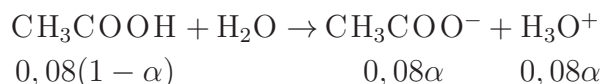


El ion CH_3COO^- experimenta la siguiente reacción de hidrólisis:



por lo que la disolución tendrá carácter básico.

- c.- El equilibrio de disociación del ácido acético será:



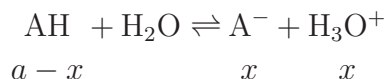
teniéndose que:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(0,08\alpha)^2}{0,08(1 - \alpha)} = \frac{0,08\alpha^2}{1 - \alpha} \simeq 0,08\alpha^2 \text{ pues el ácido es débil}$$

Despejando, obtenemos:

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,08}} = \mathbf{0,015} \text{ y } \text{pH} = -\log 0,08 \cdot 0,015 = \mathbf{2,92}$$

- 29.- a.- Si representamos el ácido por AH, podemos escribir:



siendo K_c :

$$3 \cdot 10^{-5} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

como $x = -\text{antilog } 3 = 10^{-3}$, tendremos:

$$3 \cdot 10^{-5} = \frac{10^{-6}}{a - x} \Rightarrow a \simeq \frac{10^{-6}}{3 \cdot 10^{-5}} = 0,034 \text{ mol/l}$$

Como quiera que la masa molecular del ácido acetilsalicílico es 228, la masa necesaria de dicho ácido será $0,034 \cdot 228 \cdot 0,2 = \mathbf{1,55 \text{ g}}$

- b.- En 250 mL de la disolución de ácido acetilsalicílico hay una cantidad de $250 \cdot 10^{-3} \cdot 0,034 = 8,5 \cdot 10^{-3}$ moles de ácido. Teniendo en cuenta que el número de moles de ácido coincide con el de base, tendremos:

$$8,5 \cdot 10^{-3} = \frac{m}{40} \quad \text{obteniéndose } m = 0,34 \text{ g de NaOH puro}$$

Puesto que la riqueza del NaOH es del 92 %, la cantidad necesaria será $0,34 \cdot 100/92 = \mathbf{0,37 \text{ g}}$

- c.- Al ser el AcH un ácido débil, su base conjugada es fuerte, por lo que experimenta el siguiente proceso de hidrólisis:



con lo que el pH será básico.

- 30.- a.- La constante K_a para el HCN puede ponerse como:

$$4,0 \cdot 10^{-10} = \frac{[CN^-][H^+]}{[HCN]} = \frac{x^2}{0,1 - x}$$

Al tratarse de un ácido débil, podemos utilizar la aproximación:

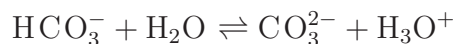
$$4,0 \cdot 10^{-10} \simeq \frac{x^2}{0,1}$$

por lo que $x^2 = 4,0 \cdot 10^{-11}$; $x = 6,32 \cdot 10^{-6}$ y $\text{pH} = \mathbf{5,2}$

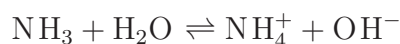
- b.- Al tratarse de una base fuerte, $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log[OH^-] = 14 + \log 0,05 \cdot 2 = \mathbf{13}$

- c.- Al ajustar la reacción, veremos que cada mol de Ca(OH)_2 requiere de dos moles de HCN para que se produzca la neutralización. Los 30 mL de disolución de HCN equivalen a una cantidad de $30 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 3 \cdot 10^{-3}$ moles de dicho ácido. El número de moles de disolución de Ca(OH)_2 necesario para neutralizar esta cantidad de ácido será, pues, de $1,5 \cdot 10^{-3}$, por lo que podemos plantear la siguiente igualdad: $1,5 \cdot 10^{-3} = V \cdot 0,05$. Despejando, obtenemos un volumen de $\mathbf{30 \text{ mL}}$

- 31.- a.- El HCO_3^- experimenta hidrólisis en disolución acuosa, según la reacción:



mientras que el NH_3 en disolución acuosa experimenta la siguiente reacción:

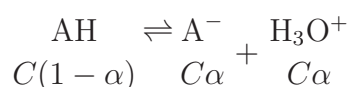


por lo que en el primer caso el pH es ácido, mientras que en el segundo, el pH es alcalino.

- b.- La base conjugada del H_3O^+ es el H_2O , mientras que la del HPO_4^{2-} es el PO_4^{3-} , como podemos ver en los siguientes equilibrios:



- 32.- a.- El número de moles de ácido será $0,925/74 = 0,0125$, por lo que la concentración inicial del ácido será $0,0125/0,25 = 0,05$ M. El equilibrio de disociación se representará de la forma:



siendo $C\alpha = 10^{-6}$, de donde se despeja: $\alpha = 10^{-6}/0,05 = 2 \cdot 10^{-5}$

- b.- La constante se deduce de la expresión:

$$K_c = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{(10^{-6})^2}{0,05(1-2 \cdot 10^{-5})}$$

si hacemos $0,05(1-2 \cdot 10^{-5}) \simeq 0,05$, tendremos: $K_c = 2 \cdot 10^{-11}$

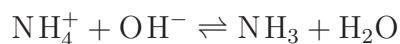
- c.- A partir de la expresión de K_c del apartado anterior, se deduce que al variar la concentración del ácido deberá variar el grado de disociación para que K_c mantenga su valor.

- 33.- a.- Los iones mencionados pueden experimentar las siguientes reacciones:



por lo que podemos deducir que los ácidos conjugados de HPO_4^{2-} y OH^- son H_2PO_4^- y H_2O , respectivamente.

- b.- En una disolución acuosa de amoníaco, el ion NH_4^+ puede actuar como ácido frente a una base fuerte, de acuerdo con el equilibrio:



- 34.- a.- La concentración de la disolución (tomando un volumen de 1 litro) se halla de la siguiente forma:

$$m(\text{disolución}) = 1000 \cdot 1,008 = 1008 \text{ g} \quad m(\text{HCl}) = 1008 \cdot 0,02 = 20,16 \text{ g}$$

La concentración de HCl será:

$$[\text{HCl}] = \frac{2,016/36,5}{1} = 0,55 \text{ M}$$

Al tratarse de un ácido fuerte, $\text{pH} = -\log[\text{HCl}] = -\log 0,55 = \mathbf{0,26}$

- b.- Para una base fuerte, tendremos que $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$, de forma que:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = 1,10 \quad \text{y} \quad [\text{OH}^-] = 10^{-1,10} = 7,95 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Para hallar la masa de KOH:

$$7,95 \cdot 10^{-2} = \frac{m/56,1}{15} \text{ despejando, se obtiene } m = \mathbf{66,9 \text{ g de KOH}}$$

- c.- El número de moles de ácido será $0,01 \cdot 0,55 = 5,5 \cdot 10^{-3}$, mientras que el de base será $0,03 \cdot 7,95 \cdot 10^{-2} = 2,39 \cdot 10^{-3}$. Al ser mayor el número de equivalentes del ácido, toda la base quedará neutralizada, quedando $5,5 \cdot 10^{-3} - 2,39 \cdot 10^{-3} = 3,11 \cdot 10^{-3}$ moles de ácido sin neutralizar en un volumen de 40 ml, por tanto:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{3,11 \cdot 10^{-3}}{40 \cdot 10^{-3}} = 0,078 \quad \text{y} \quad \text{pH} = -\log 0,078 = \mathbf{1,11}$$

- 35.- a.- Al ser 13 el pH y teniendo en cuenta que $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, tendremos que $-\log[\text{OH}^-] = 1$ y $[\text{OH}^-] = 10^{-1} \text{ M}$, con lo que:

$$10^{-1} = \frac{m(\text{KOH})/56,1}{0,25} \text{ de donde se despeja } m(\text{KOH}) = \mathbf{1,402 \text{ g}}$$

- b.- El número de moles de KOH será $10 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 10^{-3}$, mientras que el número de moles de H_2SO_4 será $10 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5 \cdot 10^{-1} = 1,5 \cdot 10^{-3}$, con lo que quedan 10^{-3} moles de H_2SO_4 sin neutralizar (téngase en cuenta que por cada mol de ácido reaccionan dos de base). La molaridad de la disolución será:

$$\frac{10^{-3} \text{ moles de } \text{H}_2\text{SO}_4}{20 \cdot 10^{-3}} = 0,05$$

con lo que $\text{pH} = -\log 0,05 = \mathbf{1,30}$

- c.- El número de moles de HCl = $150 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1} = 0,015$. La masa de HCl puro será $0,015 \cdot 36,5 = 0,547 \text{ g}$, contenidos en $0,547 \cdot 100/8 = 6,843 \text{ g}$ de disolución. El volumen de esta será:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{6,843}{1,038} = \mathbf{6,59 \text{ ml}}$$

- 36.- 15 ml de una disolución 10^{-3} M de HCl corresponden a $15 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ moles de dicho ácido, mientras que 10 ml de NaOH 10^{-2} M equivalen a $10 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 10^{-4}$ moles de hidróxido de sodio. Al mezclar ambos volúmenes, el ácido se neutralizará totalmente, quedando $10^{-4} - 1,5 \cdot 10^{-5} = 8,5 \cdot 10^{-5}$ moles de NaOH en un volumen de 25 ml, de forma que:

$$[\text{OH}^-] = \frac{8,5 \cdot 10^{-5}}{25 \cdot 10^{-3}} = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

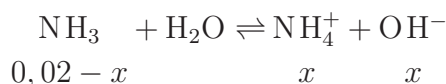
El pH se calculará de la forma:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log 3,4 \cdot 10^{-3} = \mathbf{11,53}$$

- 37.- Un litro de disolución tiene una masa de $1000 \cdot 1,015 = 1015$ g, de los cuales, el 3 % (30,45) son los gramos de ácido puro. La molaridad de la disolución será: $M = (30,45/63)/1 = 0,483$. Al tratarse de un ácido fuerte, tendremos que:

$$\text{pH} = -\log M = -\log 0,483 = \mathbf{0,32}$$

- 38.- 0,34 g de NH_3 equivalen a $0,34/17 = 0,02$ moles. Sabiendo que para el equilibrio:



podemos establecer la igualdad:

$$K_b = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{\frac{x^2}{0,2^2}}{\frac{0,02 - x}{0,2}}$$

que nos da un valor de $x = 2,66 \cdot 10^{-4}$, con lo que $[\text{OH}^-] = 2,66 \cdot 10^{-4}/0,2 = 1,33 \cdot 10^{-3}$. El pH será: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log (1,33 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{11,12}$

- 39.- 20 mL de NaOH 0,5 M contienen $20 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 = 0,01$ moles de NaOH, mientras que 10 mL de NaOH 0,25 M contienen $10 \cdot 10^{-3} \cdot 0,25 = 0,0025$ moles de NaOH.

a.- Al mezclar ambas disoluciones tendremos 0,0125 moles de NaOH en 30 mL de disolución (suponemos los volúmenes aditivos). La concentración de OH^- será:

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,125}{30 \cdot 10^{-3}} = 0,417$$

con lo que $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log [\text{OH}^-] = \mathbf{13,62}$

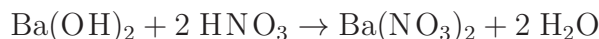
- b.- Necesitamos neutralizar 0,0125 moles de NaOH, para lo cual será necesario el mismo número de moles de HCl. La masa de HCl se hallará así: $m \text{ HCl} = 0,0125 \cdot 36,5 = 0,456 \text{ g}$ (HCl puro), que se encuentra en $0,456 \cdot \frac{100}{20} = 2,28 \text{ g}$ de HCl del 20 % de riqueza. El volumen será:

$$V = \frac{2,28}{1,056} = \mathbf{2,16 \text{ cm}^3}$$

- c.- Tomando un volumen de 1 L de HCl, la masa de ácido puro será: $m = 1000 \cdot 1,056 \cdot 0,2 = 211,2 \text{ g}$. Por tanto, la concentración será:

$$g/L = \frac{212,2}{1} = \mathbf{212,2} \quad \text{y} \quad M = \frac{212,2/36,5}{1} = \mathbf{5,79}$$

- 40.- a.- Para 500 mL de HNO_3 de $\text{pH} = 1,0$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_3^-] = \mathbf{10^{-1} \text{ M}}$, puesto que, al tratarse de un ácido fuerte, éste se encuentra completamente disociado. Para 3 L de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ de $\text{pH} = 12$, $[\text{OH}^-] = \mathbf{10^{-2}}$, con lo que $[\text{Ba}^{2+}] = \frac{10^{-2}}{2} = \mathbf{5 \cdot 10^{-3}}$, hallándose también el $\text{Ba}(\text{OH})_2$ disociado por completo.
- b.- La reacción de neutralización será la siguiente:



El número de moles de HNO_3 será $0,5 \cdot 0,1 = 0,05$; mientras que el de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ será $3 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 0,015$. Al mezclar las dos disoluciones, quedará un exceso de $0,05 - 2 \cdot 0,015 = 0,02$ moles de HNO_3 (téngase en cuenta que un mol de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ reacciona con 2 moles de HNO_3). Por tanto, sabiendo que los volúmenes son aditivos:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,02}{3,5} = 5,71 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

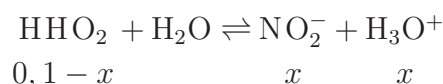
con lo que $\text{pH} = -\log 5,71 \cdot 10^{-3} = \mathbf{2,24}$

- c.- El número de moles de HNO_3 0,1 M será $0,5 \cdot 0,1 = 0,05$; mientras que el de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ será $6 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 0,03$. Al mezclar las dos disoluciones, quedará un exceso de $0,03 - 0,025 = 0,005$ moles de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, pues con $5 \cdot 10^{-2}$ moles de ácido reaccionarán $2,5 \cdot 10^{-2}$ moles de base. Por tanto, sabiendo que los volúmenes son aditivos:

$$[\text{OH}^-] = 2 \cdot [\text{Ba}(\text{OH})_2] = 2 \frac{0,005}{6,5} = 1,54 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

con lo que $\text{pH} = 14 + \log 1,54 \cdot 10^{-3} = \mathbf{11,19}$

- 41.- El equilibrio correspondiente a la ionización del HNO_2 será el siguiente:

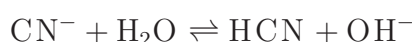


$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{x^2}{0,1 - x}$$

Teniendo en cuenta que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,2} = 6,31 \cdot 10^{-3}$, se deduce:

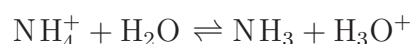
$$K_a = \frac{(6,31 \cdot 10^{-3})^2}{0,1 - 6,31 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{4,25 \cdot 10^{-4}}$$

- 42.- a.- El NaCN es una sal de un ácido débil (HCN) y de una base fuerte (NaOH), por lo que la disolución del ion CN^- tendrá un cierto carácter básico, como puede verse en la siguiente reacción de hidrólisis:



b.- El NaNO_3 es una sal de ácido fuerte y base fuerte, por lo que no experimenta hidrólisis, siendo neutra la disolución.

c.- El NH_3 es una base débil, por lo que el ion NH_4^+ experimentará el siguiente proceso de hidrólisis:



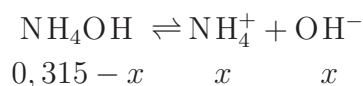
con lo que el pH de esta última disolución será ácido.

- 43.- a.- Los 2 mL de disolución tendrán una masa $m = 2 \cdot 0,894 = 1,788$ g, de los cuales $1,788 \cdot 0,3 = 0,536$ serán los gramos de amoníaco puro (el hidróxido amónico es, en realidad, una disolución de amoníaco en agua). La concentración de la disolución diluida será pues:

$$M = \frac{0,536/17}{0,1} = 0,315$$

siendo 17 la masa molecular del amoníaco.

b.- Para hallar el pH, tendremos:

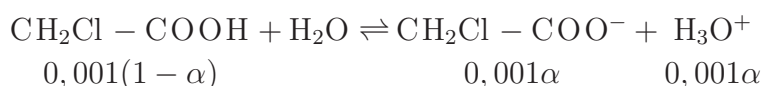


Con lo que podremos poner:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,315 - x}$$

obteniéndose $x = 2,37 \cdot 10^{-3} = [\text{OH}^-]$, por lo que: $\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-] = 11,37$

- 44.- La ionización del ácido cloroacético puede ser representada por:



a.- $1,3 \cdot 10^{-3} = \frac{0,001\alpha^2}{1-\alpha}$, de donde se obtiene $\alpha = 0,66$

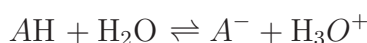
b.- El pH será: $\text{pH} = -\log C\alpha = -\log 0,001 \cdot 0,66 = 3,18$

c.- Para calcular los gramos de ácido, tendremos que:

$$0,001 = \frac{x/94,5}{2}$$

(siendo 94,5 la masa molecular del ácido cloroacético. De esta forma, tendremos que $x = 0,189$ g)

45.- La ionización para un ácido monoprótico puede ser representada por:



Al ser $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,15} = 7,1 \cdot 10^{-3} = C\alpha$ y $\alpha = 0,071$, nos quedará:

$$C = \frac{7,1 \cdot 10^{-3}}{0,071} = 0,1$$

Así pues, el número de moles de ácido, $0,1 \cdot 25 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ será igual que el número de moles de NaOH, con lo que, la masa de NaOH será:

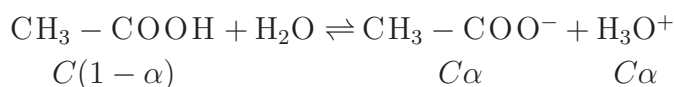
$$m = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 40 = \mathbf{0,1 \text{ g}}$$

46.- a.- Si tomamos un volumen de 1 L de vinagre (la concentración no depende del volumen), su masa será: $m = 1000 \cdot 1 = 1000$ g, de los cuales, una cantidad de $1000 \cdot 0,05 = 50$ g serán de ácido acético puro. El número de moles de ácido acético será entonces:

$$n = \frac{50}{60} = 0,83$$

La molaridad será: $M = 0,83/1 = \mathbf{0,83}$

b.- Conociendo el equilibrio:



Podemos poner:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{0,83\alpha^2}{1-\alpha}$$

Resolviendo la ecuación, obtenemos $\alpha = \mathbf{4,64 \cdot 10^{-3}}$ y $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log C\alpha = -\log 0,83 \cdot 4,64 \cdot 10^{-3} = \mathbf{2,41}$

c.- Teniendo en cuenta que el ácido acético reacciona mol a mol con el KOH, el número de moles de ácido acético coincidirá con el número de moles de hidróxido de potasio. Así pues:

$$20 \cdot 10^{-3} \cdot 0,83 = V \cdot 10^{-3} \cdot 0,5$$

lo que nos da un valor de $V = \mathbf{33,2 \text{ mL}}$

- 47.- a.- $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$. El ion hidrogenosulfuro experimenta hidrólisis, dando lugar a un pH alcalino.

$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HS}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. El H_2S produce un pH ácido. Por tanto, el pH más alto corresponderá al hidrogenosulfuro de sodio.

- b.- $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$. El ion amonio, al proceder de una base débil, experimenta hidrólisis, dando lugar a un pH ácido.

El NaCl procede de un ácido fuerte y de una base fuerte, por lo que ninguno de los iones Na^+ o Cl^- experimenta hidrólisis, con lo que el pH será neutro. Así pues, del par cloruro amónico/cloruro sódico, será este último el que dé lugar a una disolución de mayor pH.

- 48.- a.- Por cada mol de hidróxido de calcio que se disocia aparecen dos moles de OH^- . Teniendo en cuenta que $\text{pH} = 13,6$ y que $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, tendremos que $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = 0,4$, con lo que $[\text{OH}^-] = 0,398 (\simeq 0,4)$. La concentración inicial de hidróxido de calcio será la mitad, es decir, $0,2 \text{ M}$, con lo que el número de moles de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en 250 mL de disolución será: $n = 0,25 \cdot 0,2 = 0,05$, que corresponden a $0,05(40+2 \cdot 16+2 \cdot 1) = 3,7 \text{ g}$ de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Esta masa de hidróxido de calcio procede de:

$$\frac{3,7 \cdot 56}{74} = 2,8 \text{ g de óxido de calcio}$$

Con los datos del problema no se puede determinar la pureza de la muestra de CaO , puesto que no conocemos la masa de este óxido de la que partimos.

- b.- La reacción de neutralización es: $2 \text{HNO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, por lo que un mol de hidróxido de calcio reaccionará con dos moles de ácido nítrico. Así pues:

$$2 \cdot 25 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2 = V \cdot 10^{-3} \cdot 0,25$$

lo que da lugar a un volumen de ácido nítrico de **40 mL**

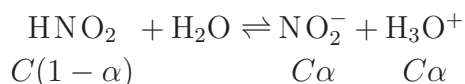
- c.- El número de moles de ácido será: $N_a = 50 \cdot 10^{-3} \cdot 0,25 = 0,0125$, mientras que el número de moles de base será: $n_b = 25 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2 = 5 \cdot 10^{-3}$.

Si tenemos en cuenta que 1 mol de hidróxido de calcio neutraliza a 2 moles de ácido nítrico, tendremos un exceso de ácido de $0,0125 - 2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-3}$. La concentración de la disolución ácida así obtenida será:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{75 \cdot 10^{-3}} = 0,033$$

Con lo que el pH valdrá $-\log 0,033 = \mathbf{1,48}$

- 49.- El equilibrio de disociación del HNO_2 puede ser representado de la siguiente forma:



Siendo:

$$K_a = 7,1 \cdot 10^{-4} = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{\text{HNO}_2} = \frac{C^2\alpha^2}{C(1-\alpha)}$$

Como el pH es 3,2, podemos poner:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C\alpha = 10^{-3,2} = 6,31 \cdot 10^{-4}$$

A partir de aquí:

$$7,1 \cdot 10^{-4} = \frac{C^2\alpha^2}{C(1-\alpha)} = \frac{(6,31 \cdot 10^{-4})^2}{C - 6,31 \cdot 10^{-4}}$$

Despejamos de aquí C, que resulta ser $C = 1,19 \cdot 10^{-3}$. Con esta concentración y el volumen de la disolución, podemos hallar la masa de HNO_2 , de la forma: $1,19 \cdot 10^{-3} = \frac{n}{0,5}$, con lo que el número de moles, n será: $n = 5,95 \cdot 10^{-4}$. La masa de HNO_2 será, entonces:

$$m = 5,95 \cdot 10^{-4} \cdot 47 = 0,028 \text{ g}$$

50.- a.- El hidróxido de cadmio se disocia de la forma:



Siendo:

$$K_{ps} = 1,2 \cdot 10^{-14} = [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 4s^3$$

Por lo que:

$$s = 1,44 \cdot 10^5 \text{ y } [\text{OH}^-] = 2s = 2,88 \cdot 10^{-5}$$

El pH será: $\text{pH} = 14 + \text{pOH} = 14 - 4,54 = 9,46$

b.- Si el pH = 13, tendremos que $[\text{OH}^-] = 10^{-1}$, por lo cual:

$$1,2 \cdot 10^{-14} = [\text{Cd}^{2+}] \cdot 10^{-2} \text{ y } [\text{Cd}^{2+}] = s = 1,2 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

51.- El número de moles de H_2SO_4 puro presentes en 2mL de disolución será el siguiente:

$$n = 20 \text{ mL} \frac{1,84 \text{ g}}{\text{mL}} \frac{96 \text{ g ácido puro}}{100 \text{ g disolución}} \frac{1 \text{ mol}}{98 \text{ g}} = 0,37$$

Al ser la reacción:

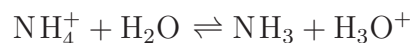


Tendremos que 1 mol de ácido reaccionará con dos moles de hidróxido de sodio, por lo que podremos plantear la siguiente relación:

$$\frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ moles NaOH}} = \frac{0,37 \text{ moles H}_2\text{SO}_4}{x \text{ moles NaOH}} \quad \text{obteniéndose } x = 0,74 \text{ moles de NaOH}$$

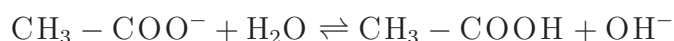
Al ser el número de moles = $V \cdot M$, tendremos: $V \cdot 2 = 0,74$, y $V = 0,37 \text{ L}$

- 52.- a.- El cloruro amónico es una sal de ácido fuerte y base débil, por lo que el ion NH_4^+ experimentará el siguiente proceso de hidrólisis:



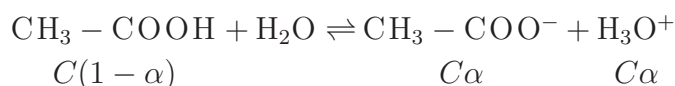
Siendo por tanto ácido el pH de dicha disolución.

- b.- El acetato sódico es una sal de ácido débil y base fuerte. El ion $\text{CH}_3\text{-COO}^-$ experimenta el siguiente proceso de hidrólisis:



Por lo que el pH de esta disolución será básico.

- 53.- La disociación del ácido acético viene expresada de la forma:



- a.- Al ser 2,57 el pH, podremos poner: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,87} = 1,349 \cdot 10^{-3}$

La constante de equilibrio es:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(C\alpha)^2}{C(1 - \alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Puesto que el ácido acético es un ácido débil, podemos hacer la suposición de que α es muy pequeño, con lo cual, $1 - \alpha \simeq 1$ pudiendo poner, por tanto:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha} \simeq C\alpha \cdot \alpha = 1,349 \cdot 10^{-3}\alpha$$

Obtenemos así $\alpha = \mathbf{0,013}$

- b.- A partir de la igualdad $C\alpha = 1,349 \cdot 10^{-3}$ y del resultado obtenido, $\alpha = 0,013$, tendremos que $C = \mathbf{0,104 \text{ mol/L}}$

Comprobación: Sin utilizar aproximaciones, podemos resolver el problema de la forma:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{C^2\alpha^2}{C(1 - \alpha)} = \frac{C^2\alpha^2}{C - C\alpha} = \frac{(1,349 \cdot 10^{-3})^2}{C - 1,349 \cdot 10^{-3}}$$

Resolviendo esta ecuación, obtenemos $C = \mathbf{0,103 \text{ mol/L}}$ y $\alpha = \mathbf{0,013}$

- 54.- Para un volumen de 20 mL de disolución de HNO_3 del 5 % y densidad 1,008 g/cm³, tendremos:

$$m = V \cdot d = 20 \cdot 1,008 = 20,16 \text{ g de ácido del 5 \%}$$

Al ser la riqueza del 5 % en masa, la cantidad de ácido puro será:

$$m = \frac{20,16 \cdot 5}{100} = 1,008 \text{ g de HNO}_3 \text{ puro}$$

Que corresponden a un número de moles:

$$n_a = \frac{1,008}{63} = 0,016$$

Por otra parte, al tener la disolución de NaOH un pH de 13,55, se cumplirá que:

$$pH = 14 + \log[\text{OH}^-] \text{ de donde se deduce:}$$

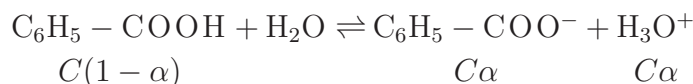
$$\log[\text{OH}^-] = 13,55 - 14 = -0,45 \quad \text{y} \quad [\text{OH}^-] = 0,35M$$

El número de moles de NaOH será entonces: $n_b = 40 \cdot 10^{-3} \cdot 0,35 = 0,014$ moles. Esta cantidad de base no neutraliza totalmente a los 0,016 moles de ácido, quedando un exceso de $0,016 - 0,014 = 0,002$ moles de HNO_3 . La concentración de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ será entonces:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,002}{60 \cdot 10^{-3}} = 3,33 \cdot 10^{-2}$$

Siendo entonces: $pH = -\log 3,33 \cdot 10^{-2} = \mathbf{1,48}$

55.- La disociación del ácido benzoico puede representarse de la forma:



Con los datos del problema, podremos poner en el equilibrio:

$$[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}] = 0,01(1 - 0,0815)$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,01 \cdot 0,0815$$

a.- El valor de la constante de equilibrio K_a será:

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}]} = \frac{(0,01 \cdot 0,0815)^2}{0,01(1 - 0,0815)} = \mathbf{7,23 \cdot 10^{-5}}$$

b.- El pH será:

$$pH = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,01 \cdot 0,0815) = \mathbf{3,1}$$

56.- a.- Para la disolución $2 \cdot 10^{-5}$ M de NaOH, al tratarse de una base fuerte, tendremos que $[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}]$, por lo que: $pH = 14 - pOH = 14 + \log [\text{OH}^-] = 14 + \log 2 \cdot 10^{-5} = \mathbf{9,30}$

b.- El ion $\text{CH}_3\text{-COO}^-$ experimenta el siguiente proceso de hidrólisis:



Con lo que el pH de la disolución será básico. La constante de equilibrio para esta reacción será:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3 - \text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3 - \text{COO}^-]}$$

Sabiendo que la constante K_a para el ácido acético es:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3 - \text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3 - \text{COOH}]}$$

Tendremos que $K_c \cdot K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$, por lo que:

$$K_c = \frac{10^{-14}}{1,85 \cdot 10^{-5}} = 5,4 \cdot 10^{-10}$$

Así pues, podemos establecer la igualdad:

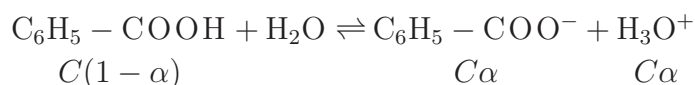
$$5,4 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{c-x} = \frac{x^2}{0,5-x}$$

Utilizando la aproximación $0,5-x \approx 0,5$, tendremos que:

$$x = [\text{OH}^-] = \sqrt{0,5 \cdot 5,4 \cdot 10^{-10}} = 1,64 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log 1,64 \cdot 10^{-5} = \mathbf{9,21}$$

57.- La ionización del ácido benzoico puede ser representada por:



a.-

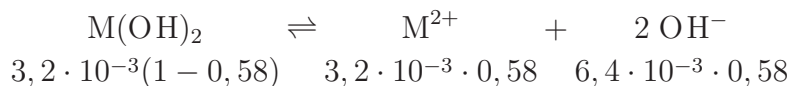
$$K_a = \frac{C^2\alpha^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{0,01 \cdot 0,076^2}{1-0,076} = \mathbf{6,25 \cdot 10^{-5}}$$

b.- $\text{pH} = -\log C\alpha = -\log(0,01 \cdot 0,076) = \mathbf{3,12}$

c.- La concentración de ácido benzoico sin ionizar será:

$$[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}] = C(1-\alpha) = 0,01(1-0,076) = \mathbf{9,24 \cdot 10^{-3} M}$$

58.- La disociación de la base puede ser representada por:



a.- El pH será:

$$\text{pH} = 14 + \log[\text{OH}^-] = 14 + \log 3,71 \cdot 10^{-3} = \mathbf{11,57}$$

b.- La constante K_b tendrá el valor:

$$K_b = \frac{[\text{M}^{2+}][\text{OH}^-]^2}{[\text{M(OH)}_2]} = \frac{3,2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,58 \cdot (6,4 \cdot 10^{-3} \cdot 0,58)^2}{3,2 \cdot 10^{-3}(1-0,58)} = \mathbf{1,90 \cdot 10^{-5}}$$

Capítulo 9

Oxidación y reducción

1.- a.- Suponiendo que todo el Fe^{2+} se encuentre en forma de FeO , tendremos que:

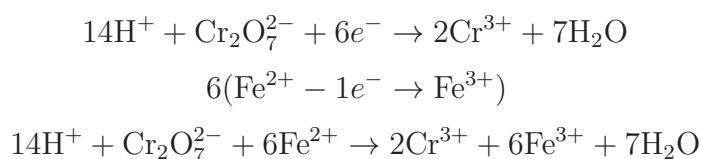
$$\frac{6 \text{ moles FeO}}{x \text{ moles FeO}} = \frac{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{12,2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1467 \text{ moles K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

Conociendo el peso molecular del FeO (71,85) y el de Fe_2O_3 (159,7), obtendremos una masa de 0,771 g de FeO . La masa de Fe_2O_3 será la diferencia $5,675 - 0,771 = 4,904$. La masa de hierro en la muestra será:

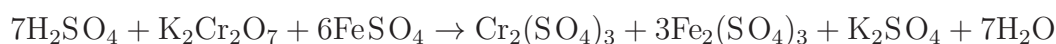
$$m = 0,771 \frac{55,85}{71,85} + 4,904 \frac{111,7}{159,7} = \mathbf{4,03 \text{ de Fe}}$$

b.- El porcentaje de Fe_2O_3 será: $\% = \frac{4,904}{5,675} 100 = \mathbf{86,41}$

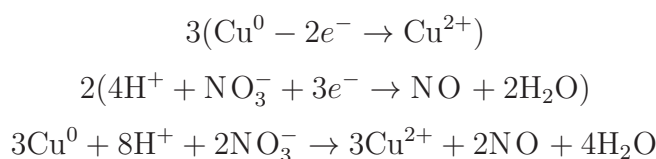
2.- a.-



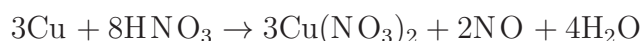
b.-



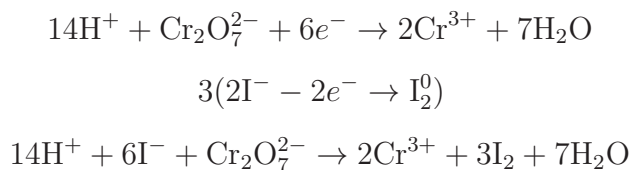
3.-



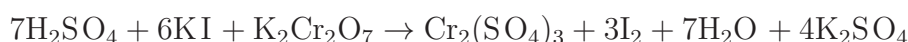
Lo que puesto en forma molecular, nos da:



4.-



Que puesto en forma molecular será:

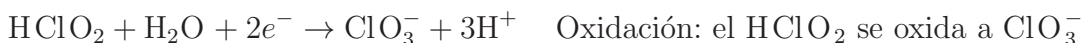


Conociendo los pesos moleculares de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (294,2) e I_2 (253,8), podremos establecer la siguiente relación:

$$\frac{294,2 \text{ g } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{x; \text{ g } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{3 \cdot 253,8 \text{ g } \text{I}_2}{5 \text{ g } \text{I}_2}$$

que nos permite obtener: $x = 1,93 \text{ g}$ de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. El número de moles de dicromato potásico será: $n = \frac{1,93}{294,2}$, que podremos igualar al producto de molaridad; 0,1 por el volumen, V. Así, tendremos que $V = \mathbf{0,0656 \text{ l}}$

5.- a.- Las semirreacciones de oxidación y de reducción son las siguientes:



La reacción global queda como sigue:



b.- En el ánodo se produciría la reacción de oxidación, es decir:



mientras que en el cátodo se produce la reducción:

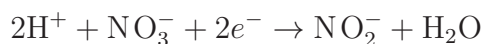


El valor de E para la reacción será la suma algebraica de los dos valores anteriores, es decir:

$$E = 1,65 - 1,21 = \mathbf{+0,44 \text{ V}}$$

por lo que la reacción es espontánea.

6.- a.-



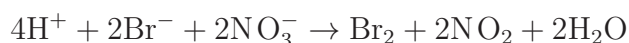
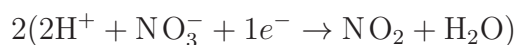
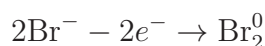
b.- La normalidad es el cociente entre el número de equivalentes y los litros de disolución. En un litro hay un número de equivalentes:

$$n = \frac{4,25}{\frac{85}{2}} = 0,1$$

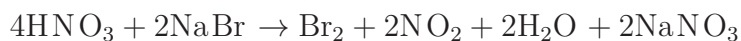
Por lo que la normalidad es:

$$N = \frac{0,1}{1} = \mathbf{0,1}$$

7.- a.-



En forma molecular:



b.- Para hallar la cantidad de bromo, debemos conocer cuál es el reactivo limitante. Sabiendo que los pesos moleculares de NaBr y HNO₃ son 102,9 y 63, respectivamente, tendremos:

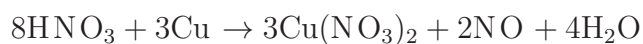
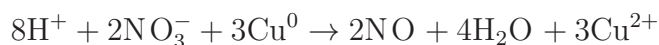
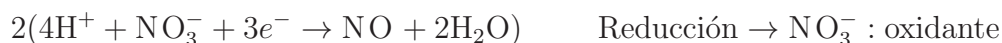
$$\frac{2 \cdot 102,9 \text{ g NaBr}}{4 \cdot 63 \text{ g HNO}_3} = \frac{x \text{ g NaBr}}{25 \text{ g de HNO}_3}$$

obteniéndose un valor de 20,41 g de NaBr. Por tanto, el reactivo limitante es el HNO₃, pudiéndose poner:

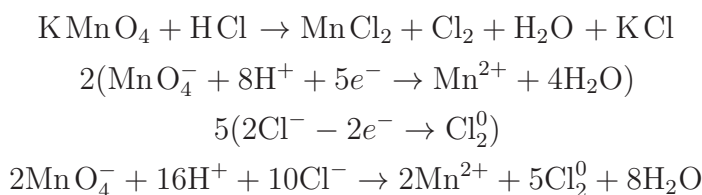
$$\frac{4 \cdot 63 \text{ g de HNO}_3}{25 \text{ g de HNO}_3} = \frac{2 \cdot 79,9 \text{ g de Br}_2}{x \text{ g de Br}_2}$$

Resolviendo esta ecuación, obtenemos $x = \mathbf{15,85 \text{ gBr}_2}$

8.-



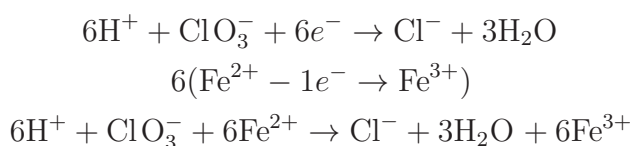
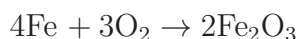
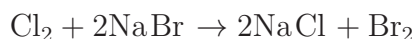
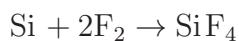
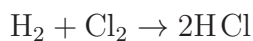
9.-



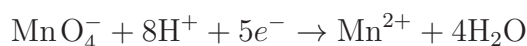
De forma molecular:



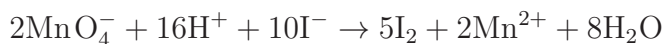
10.-

11.- a.- $\text{Fe}^0 - 3e^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ Oxidación $\rightarrow \text{Fe}^0$: reductor $\text{O}_2^0 + 4e^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$ Reducción $\rightarrow \text{O}_2^0$: oxidanteb.- $\text{Cl}_2^0 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$ Reducción $\rightarrow \text{Cl}_2^0$: oxidante $2\text{Br}^- - 2e^- \rightarrow \text{Br}_2^0$ Oxidación $\rightarrow \text{Br}^-$: reductorc.- $\text{Si}^0 - 4e^- \rightarrow \text{Si}^{4+}$ Oxidación $\rightarrow \text{Si}^0$: reductor $\text{F}_2^0 - 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-$ Reducción $\rightarrow \text{F}_2^0$: oxidanted.- $\text{H}_2^0 - 2e^- \rightarrow 2\text{H}^+$ Oxidación $\rightarrow \text{H}_2^0$: reductor $\text{Cl}_2^0 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$ Reducción $\rightarrow \text{Cl}_2^0$: oxidante

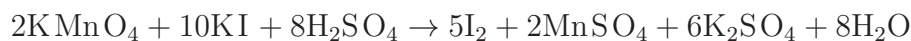
12.- a.- Las semirreacciones de oxidación y de reducción son, respectivamente:



Multiplicando la primera ecuación por 5 y la segunda por dos, y sumando, tendremos:



que puesto en forma molecular nos da:



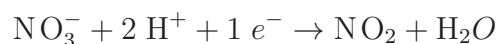
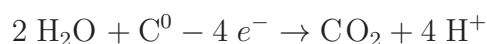
b.- Para la reacción anterior puede ponerse:

$$\frac{2 \text{ mol KMnO}_4}{x \text{ mol KMnO}_4} = \frac{5 \cdot 2 \cdot 126,9 \text{ g I}_2}{1000 \text{ g I}_2}$$

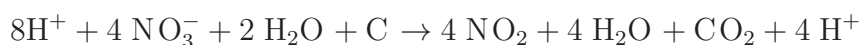
El número de moles de permanganato potásico será $x = 1,576$, por lo que los litros de disolución 2 M se hallan a partir de:

$$2 = \frac{1,576}{V} \text{ y } V = \mathbf{0,788 \text{ l}}$$

13.- a.-



multiplicando la segunda semirreacción por 4 y sumando, se obtiene:



Simplificando, obtendremos:



Finalmente, tendremos en forma molecular:



b.- De los datos de la tabla se desprende:

$$\Delta S^0 = S_{prod}^0 - S_{reac}^0 = 213,74 + 4 \cdot 240,06 + 2 \cdot 69,91 - 4 \cdot 146,4 - 5,74 = 721,86 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

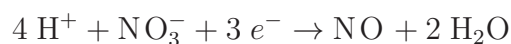
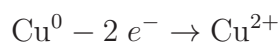
$$\Delta H^0 = \Delta H_{prod}^0 - \Delta H_{reac}^0 = -393,5 + 4 \cdot 33,84 - 2 \cdot 285,8 + 4 \cdot 207,36 = -0,54 \text{ KJ}$$

de donde se deduce que el incremento de energía libre para la reacción será:

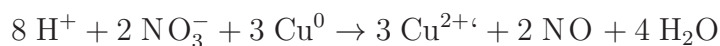
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = -0,54 - 298 \cdot 721,86/1000 = \mathbf{-215,65 \text{ KJ}}$$

es decir, el proceso será espontáneo en condiciones estándar.

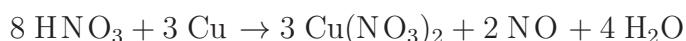
14.- a.-



multiplicando la primera semirreacción por 3, la segunda por 2 y sumando, se obtiene:



lo que expresado en forma molecular queda:



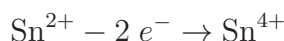
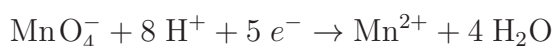
b.- Para calcular el volumen de ácido nítrico planteamos la siguiente igualdad:

$$\frac{3 \cdot 63,54 \text{ g de Cu}}{10 \text{ g de Cu}} = \frac{8 \cdot 63 \text{ g de HNO}_3}{x \text{ g de HNO}_3}$$

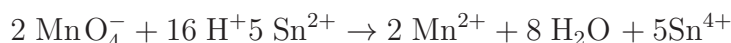
obteniéndose $x = 26,44 \text{ g de HNO}_3$, que se encuentran en $26,44 \cdot 100 / 68 = 38,88 \text{ g de disolución}$. El volumen de disolución será, finalmente:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{38,88}{1,4048} = \mathbf{27,68 \text{ ml}}$$

15.- a.-



multiplicando la primera semirreacción por 2, la segunda por 5 y sumando, obtendremos:

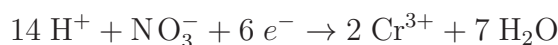
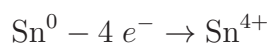


En forma molecular:

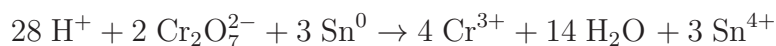


b.- El reductor es el SnCl_2 , por lo que el peso equivalente será $189,70 / 2 = \mathbf{94,85 \text{ g}}$

16.- a.- Las semirreacciones de oxidación y de reducción son, respectivamente:



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3, la de reducción por 2 y sumando, obtendremos:



por lo que en forma molecular nos quedará:



b.- Tendremos que hallar en primer lugar el reactivo limitante. Para ello, planteamos la siguiente igualdad:

$$\frac{3 \cdot 118,7 \text{ g de Sn}}{15 \text{ g de Sn}} = \frac{2 \cdot 294,2 \text{ g de K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{x \text{ g de K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

obteniéndose una masa de dicromato potásico de 24,78 g. El reactivo limitante será, pues, el estaño. De esta forma, podemos plantear la siguiente igualdad:

$$\frac{3 \cdot 118,7 \text{ g de Sn}}{15 \text{ g de Sn}} = \frac{3 \cdot 260,7 \text{ g de SnCl}_4}{x \text{ g de SnCl}_4}$$

de aquí se obtiene $x = 32,94$ g de SnCl_4 . De forma análoga, planteamos para el tricloruro de cromo la siguiente igualdad:

$$\frac{3 \cdot 118,7 \text{ g de Sn}}{15 \text{ g de Sn}} = \frac{4 \cdot 158,5 \text{ g de CrCl}_3}{x \text{ g de CrCl}_3}$$

siendo $x = 26,71$ g de CrCl_3

- c.- El número de moles de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ empleados será $25 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 2,5 \cdot 10^{-4}$, que corresponden a una masa de $25 \cdot 10^{-4} \cdot 294,2 = 0,736$ g

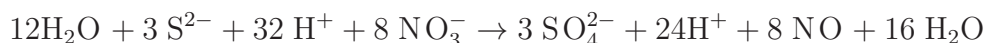
$$\frac{3 \cdot 118,7 \text{ g de Sn}}{x \text{ g de Sn}} = \frac{2 \cdot 294,2 \text{ g de K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{0,736 \text{ g de K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

lo que nos da una masa de 0,445 g de Sn. La riqueza de la aleación será del **44,5 %**

- 17.- Las semirreacciones de oxidación y de reducción son las siguientes:



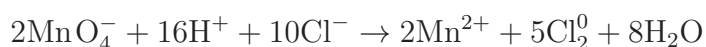
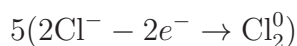
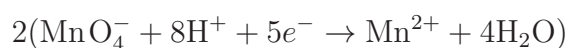
multiplicando la primera semirreacción por 3, la segunda por 8 y sumando, obtenemos:



En forma molecular:



- 18.- a.- $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$



De forma molecular:



b.- El KMnO_4 es el agente oxidante, siendo su peso equivalente:

$$P.eq = \frac{\text{P.m.}}{\text{n}^\circ \text{ de } e^-} = \frac{158}{5} = \mathbf{31,6 \text{ g}}$$

c.- 150 mL de HCl del 35 % de riqueza y 1,17 de densidad, corresponden a una masa: $150 \cdot 1,17 \cdot 35 / 100 = 61,42$ de HCl puro.

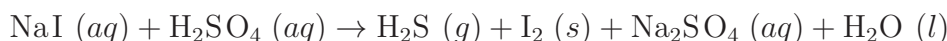
$$\frac{16 \cdot 35,5 \text{ g de HCl}}{61,42 \text{ g de HCl}} = \frac{5 \text{ moles Cl}_2}{x \text{ moles Cl}_2}$$

despejando se obtiene $x = 0,526$ moles de Cl_2 . Por último, aplicando la ecuación de los gases, tendremos:

$$\frac{700}{760} \cdot V = 0,526 \cdot 0,082 \cdot 303$$

y $V = \mathbf{14,19 \text{ l de Cl}_2}$

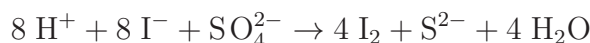
19.- Para la reacción:



podemos establecer las siguientes semirreacciones:



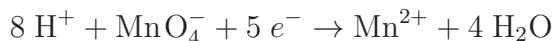
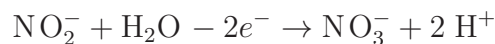
Multiplicando la primera semirreacción por 4 y sumando, obtendremos:



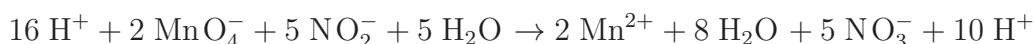
quedando finalmente:



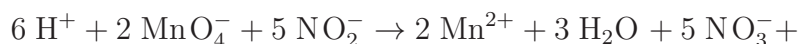
20.- a.- Las semirreacciones de oxidación y de reducción son las siguientes:



Al multiplicar la primera semirreacción por 5, la segunda por 2 y sumar algebraicamente ambas, tendremos:



Agrupando el agua y los protones, se obtiene:



obteniéndose en forma molecular:



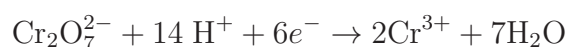
b.-

$$\frac{5(39 + 14 + 32) \text{ g de KNO}_2}{x \text{ g de KNO}_2} = \frac{2 \text{ moles de KMnO}_4}{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \text{ mol de KMnO}_4}$$

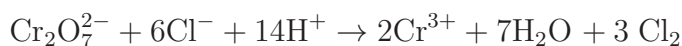
obteniéndose para x el valor de 0,106 g. El porcentaje de nitrito potásico en la muestra será:

$$\% \text{ KNO}_2 = \frac{0,106}{0,125} 100 = \mathbf{85 \%}$$

21.- a.-



con lo que la reacción global quedará en la forma:



b.- En forma molecular, la reacción ajustada quedará de la forma:

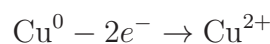
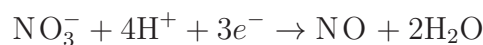


El número de moles de dicromato potásico será $20 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2 = 4 \cdot 10^{-3}$, con lo cual:

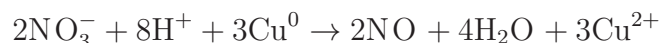
$$\frac{1 \text{ moles K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{4 \cdot 10^{-3} \text{ moles K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{3 \text{ moles de Cl}_2}{x \text{ mol Cl}_2}$$

con lo que $x = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol Cl}_2$. Aplicando la ecuación de los gases: $1,5 \cdot V = 1,2 \cdot 10^{-2} \cdot 0,082 \cdot 293$, de donde obtenemos $V = \mathbf{0,192 \text{ L}}$

22.- a.- Las semirreacciones son las siguientes:



con lo que la reacción global quedará de la forma:

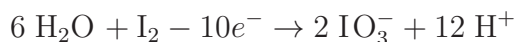
b.- El NO_3^- actúa como oxidante, pues se reduce a NO, mientras que el Cu^0 actúa como reductor, al oxidarse a Cu^{2+}

c.-

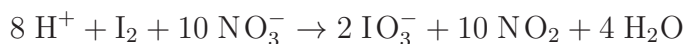
$$\frac{8 \text{ moles de HNO}_3}{2 \cdot V \text{ moles de HNO}_3} = \frac{3 \cdot 63,5 \text{ g de Cu}}{5 \text{ g de Cu}}$$

de esta igualdad se obtiene $V = \mathbf{0,104 \text{ L}}$ de HNO_3 2 M.

23.- Las semirreacciones de oxidación y de reducción son las siguientes:



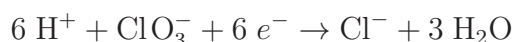
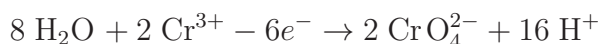
Multiplicando la segunda semirreacción por 10 y sumándole la primera, obtendremos (una vez pasados los H^+ y el H_2O al miembro donde mayor sea el coeficiente para cada una de estas especies):



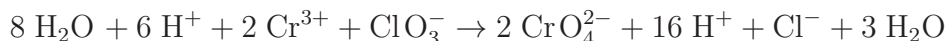
Con lo que, en forma molecular, tendremos:



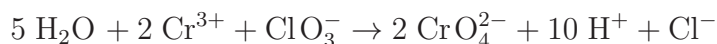
24.- Las semirreacciones de oxidación y de reducción son las siguientes:



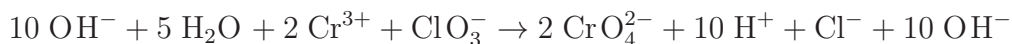
Sumando algebraicamente las dos semirreacciones obtenemos:



Cambiando de miembro protones y agua, nos queda:



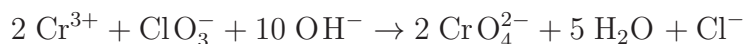
Sumando ahora 10OH^- a cada uno de los miembros:



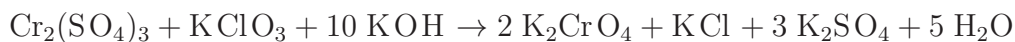
Lo que da lugar a:



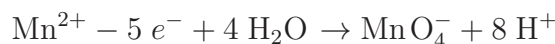
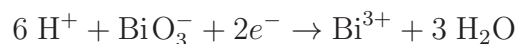
Finalmente, nos queda:



En forma molecular, la reacción quedará así:



25.- a.- Las semirreacciones de reducción y oxidación son, respectivamente:



Multiplicando la primera ecuación por 5 y la segunda por dos, y sumando, tendremos:



Cambiando de miembro el agua y los protones, nos queda:



que puesto en forma molecular nos da:



b.- 200 mL de disolución 0,02 M de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ equivalen a $4 \cdot 10^{-3}$ moles de este compuesto, por lo que podremos establecer la siguiente relación:

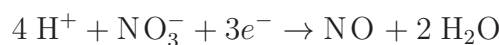
$$\frac{2 \text{ moles de } \text{Mn}(\text{NO}_3)_2}{4 \cdot 10^{-3} \text{ moles de } \text{Mn}(\text{NO}_3)_2} = \frac{5 \text{ moles de } \text{KBiO}_3}{x \text{ moles de } \text{KBiO}_3}$$

Obteniéndose $x = 0,01$ moles de KBiO_3 .

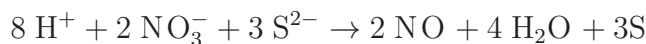
Conocida la masa molecular del KBiO_3 (296), la masa correspondiente al número de moles de esta sustancia, anteriormente calculado, será:

$$m = 0,01 \text{ mol} \frac{296 \text{ g}}{\text{mol}} = \mathbf{2,96 \text{ g de } \text{KBiO}_3}$$

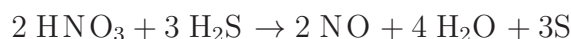
26.- a.- Las semirreacciones de reducción y de oxidación y de reducción son, respectivamente:



Multiplicando la primera ecuación por dos y la segunda por tres, y sumando, tendremos:



que puesto en forma molecular nos da:



b.- 10 mL de HNO_3 3 M equivalen a $3 \cdot 10^{-2}$ moles de dicho ácido, con lo cual, podemos plantear la siguiente relación:

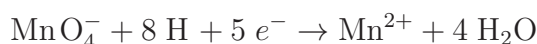
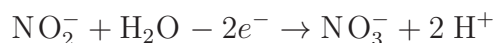
$$\frac{2 \text{ moles de } \text{HNO}_3}{0,03 \text{ moles de } \text{HNO}_3} = \frac{3 \text{ moles de } \text{H}_2\text{S}}{x \text{ moles de } \text{H}_2\text{S}}$$

Obteniéndose $x = 0,045$ moles de H_2S . Para obtener el volumen, aplicamos la ecuación de los gases:

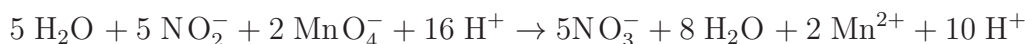
$$\frac{780}{760} V = 0,045 \cdot 0,082(273 + 55)$$

Con lo que $V = \mathbf{1,18 \text{ L de H}_2\text{S}}$

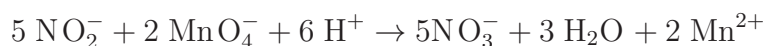
27.- Las semirreacciones de oxidación y reducción son, respectivamente:



Multiplicando la primera ecuación por cinco y la segunda por dos, y sumando, tendremos:



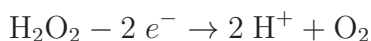
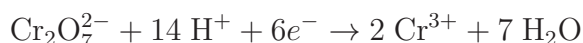
Cambiando de miembro el agua y los protones, nos queda:



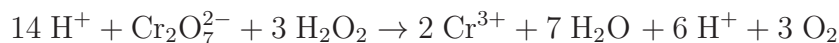
que puesto en forma molecular nos da:



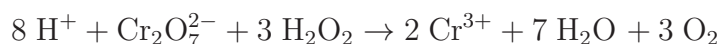
28.- Las semirreacciones de oxidación y reducción son, respectivamente:



Multiplicando la la segunda ecuación por tres y sumando, tendremos:



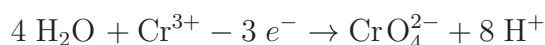
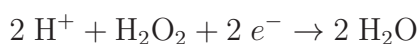
Pasando los protones del segundo al primer miembro, nos queda:



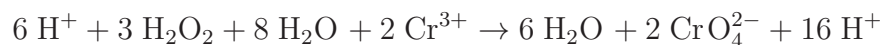
que puesto en forma molecular nos da:



29.- Las semirreacciones de reducción y oxidación son, respectivamente:



Multiplicando la primera por tres, la segunda por dos, y sumando, tendremos:



Agrupando todos los protones en un miembro y haciendo lo mismo con el agua, tendremos:



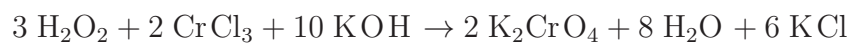
Sumando 10 OH^- en ambos miembros:



La suma de $10 \text{H}^+ + 10 \text{OH}^-$ da lugar a $10 \text{H}_2\text{O}$, quedando finalmente:



En forma molecular:



Capítulo 10

Electroquímica

1.- La reacción tenderá a producirse en el sentido en el que el potencial de la pila sea positivo. Dicho potencial vendrá dado por $E^0 = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ánodo}}$. Si además tenemos en cuenta que en el ánodo se produce la oxidación y en el cátodo la reducción, podremos poner:

a.- $E^0 = -2,65 - 2,71 < 0$: Inversa

b.- $E^0 = 0,34 - (-2,71) > 0$: Directa

c.- $E^0 = 0 - 0,34 < 0$: Inversa

d.- $E^0 = 0,77 - 0,8 < 0$: Inversa

e.- $E^0 = 0,34 - (-0,76) > 0$: Directa

f.- $E^0 = 2,65 - 0 > 0$: Directa

2.- El equivalente electroquímico de la plata es $\frac{107,9}{1} = 107,9$ g. El número de equivalentes electroquímicos será entonces:

$$n = \frac{1}{107,9} = 9,27 \cdot 10^{-3}$$

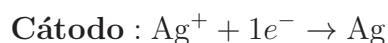
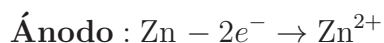
Este número de equivalentes será el mismo para cada uno de los elementos que se depositan, por lo cual:

$$9,27 \cdot 10^{-3} = \frac{g \text{ Cr}}{52/3} = \frac{g \text{ Zn}}{65,38/2} = \frac{g \text{ Cu}}{63,54/2}$$

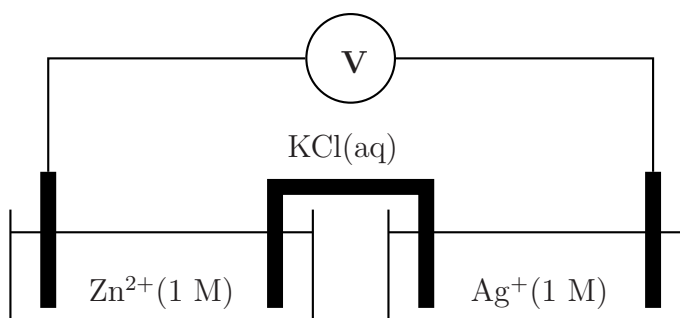
Al despejar, obtenemos:

$$g \text{ Cr} = \mathbf{0,161}; g \text{ Zn} = \mathbf{0,303}; g \text{ Cu} = \mathbf{0,294}$$

3.- a.- Las semirreacciones y la reacción global serían las siguientes:



- b.- La fuerza electromotriz será: $E = 0,80 - (-0,76) = \mathbf{1,56\ V}$
- c.- El electrodo $Zn|Zn^{2+}$ (ánodo) es el electrodo negativo, mientras que el es el electrodo positivo $Ag|Ag^+$ (cátodo)
- d.- Un esquema podría ser el siguiente:



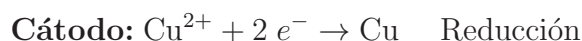
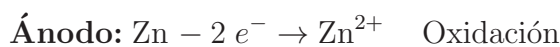
- 4.- En el primer caso se produce el proceso de reducción de Pb^{2+} a Pb , mientras que en el segundo caso se produce el proceso de oxidación Pb^{2+} a PbO_2 . En ambos casos se puede poner:

$$\frac{207,21/2\text{ g Pb}}{96500\text{ C}} = \frac{x\text{ g Pb}}{90000\text{ C}} \Rightarrow \text{masa de Pb} = \mathbf{96,62\text{ g}}$$

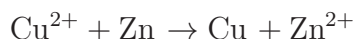
La masa de PbO_2 se puede obtener de la anterior mediante la expresión:

$$\text{masa de } PbO_2 = 96,62 \frac{239,21}{207,21} = \mathbf{111,54\text{ g}}$$

- 5.- a.- El voltímetro marcará: $E = E_{Cu^{2+}|Cu} - E_{Zn^{2+}|Zn} = 0,34 - (-0,76) = \mathbf{1,10\ V}$
- b.- Los electrones se desplazarán desde el electrodo de Zn hasta el de Cu. Los procesos que tienen lugar en los electrodos son los siguientes:



- c.- La reacción espontánea será la siguiente:

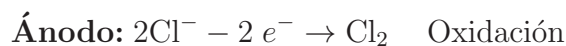


- d.- El puente de KCl tiene por misión cerrar el circuito formado por las dos semi-pilas, permitiendo el paso de corriente.
- 6.- a.- Un equivalente electroquímico de sodio equivale a 23 g. Teniendo en cuenta que una corriente de 15 A, circulando durante 30 minutos equivale a una carga $Q = I \cdot t = 15 \cdot 1800 = 27000\text{ C}$, podremos poner:

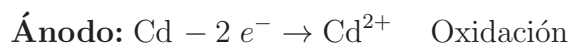
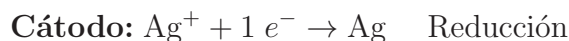
$$\frac{23\text{ g Na}}{96500\text{ C}} = \frac{x\text{ g Na}}{27000\text{ C}}$$

Al despejar, tendremos $x = \mathbf{6,43\text{ g de Na}}$

b.- Las ecuaciones serán:



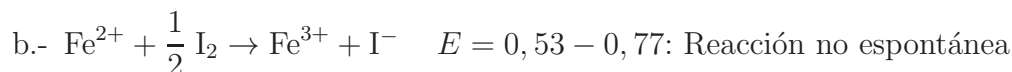
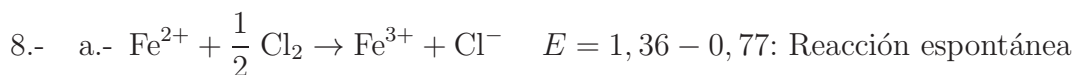
7.- Las reacciones que tienen lugar en cada electrodo son las siguientes:



La reacción global será:



Siendo la fuerza electromotriz de la pila: $E = 0,80 - (-0,40) = \mathbf{1,20 \text{ V}}$



9.- a.- Falso: Los electrones se desplazan del ánodo al cátodo, puesto que el ánodo tiene carga negativa y el cátodo positiva.

b.- Falso: se produce un movimiento de aniones y cationes, pero no de electrones.

c.- Verdadero: La reducción se produce en el cátodo, que es el electrodo positivo.

10.- a.- La carga que ha atravesado la disolución es $Q = 2 \cdot 1800 = 3600 \text{ C}$, por lo que podemos poner:

$$\frac{65,4/2 \text{ g Zn}}{96500 \text{ C}} = \frac{x \text{ g Zn}}{3600 \text{ C}} \Rightarrow x = \mathbf{1,22 \text{ g Zn}}$$

b.- A partir de la siguiente igualdad:

$$\frac{108/1 \text{ g Ag}}{96500 \text{ C}} = \frac{0,6 \text{ g Ag}}{Q \text{ C}}$$

Obtenemos para Q un valor de 536,11 C. Al ser $Q = I \cdot t$, obtendremos $t = \mathbf{268 \text{ s}}$

11.- La carga que habrá atravesado la disolución será $Q = 2 \cdot 8 \cdot 3600 = 57600 \text{ C}$. Al ser el equivalente electroquímico del cloro igual a su masa atómica, 35, podremos poner:

$$\frac{35 \text{ g Cl}}{96500 \text{ C}} = \frac{x \text{ g Cl}}{57600 \text{ C}}$$

de donde se obtiene $x = 20,89 \text{ g de Cl}$, lo que equivale a $\mathbf{0,298 \text{ moles Cl}_2}$

12.- a.- La fuerza electromotriz será: $E = 0,34 - (-0,76) = \mathbf{1,10 \text{ V}}$

b.- El polo positivo es el cátodo (electrodo donde se produce la reacción:



c.- Durante una hora, habrá circulado una cantidad de carga de $3600 \cdot 10 = 36000$ C. El equivalente electroquímico del Cu es $63,54/2 = 31,77$ g. De estos datos, podemos deducir:

$$\frac{31,77 \text{ g Zn}}{96500 \text{ C}} = \frac{x \text{ g Zn}}{36000 \text{ C}}$$

Siendo $x = \mathbf{11,85 \text{ g Cu}}$

13.- a.- Un equivalente electroquímico es depositado por una carga de 96500 C, por lo que podemos establecer la siguiente relación:

$$\frac{0,65}{107,9} = \frac{x}{58,7/2}$$

De donde se obtiene $x = \mathbf{0,176 \text{ g}}$

b.- La carga que ha circulado por la cuba se obtendrá de la relación:

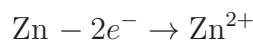
$$\frac{96500}{107,9/1} = \frac{q}{0,65}$$

con lo que $q = \frac{96500 \cdot 0,65}{107,9} = \mathbf{581,32 \text{ C}}$

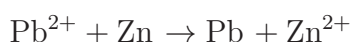
c.- La carga es el producto de la intensidad por el tiempo, de forma que:

$$t = \frac{q}{I} = \frac{581,32}{2,5} = \mathbf{232,52 \text{ s}}$$

14.- a.- Las semirreacciones serían las siguientes:



siendo el proceso global:

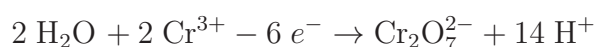


b.- La pila que podría formarse es la siguiente:



puesto que el potencial de reducción del Zn es menor que el del Pb. La fuerza electromotriz sería $E = -0,13 - (-0,76) = 0,63 \text{ V}$

- 15.- a.- En la reacción, el Fe(III) se reduce a Fe(II), mientras que el Cr(III) se oxida a Cr_2O_7 . El potencial correspondiente sería $E^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^0 (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2 \text{Cr}^{3+}) = 0,77 - 1,33 = -0,56 \text{ V}$, lo que implica que la reacción se produce de derecha a izquierda.
- b.- La especie oxidante será el ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, mientras que la especie reductora será el Fe^{2+}
- c.- Las semirreacciones son las siguientes:



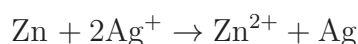
multiplicando la primera semirreacción por 6 y sumando la segunda semirreacción, tendremos:



lo que, expresado en forma molecular, será:



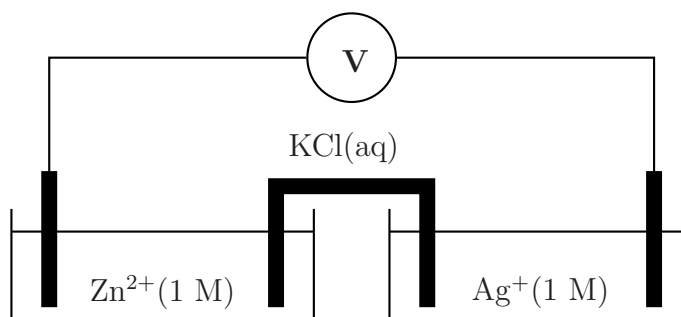
- 16.- a.- El oxidante más fuerte es el de mayor potencial de reducción, es decir, Ag^+ .
- b.- El reductor más fuerte es el de menor potencial de reducción, en este caso, el Na^+ .
- c.- El Sn puede reducir al ion Ag^+ y al ion Cu^{2+} pues en ambos casos el potencial de la reacción es positivo.
- 17.- a.- La reacción global será la siguiente:



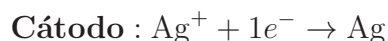
siendo la fuerza electromotriz: $E = 0,80 - (-0,76) = \mathbf{1,56 \text{ V}}$

- b.- El electrodo $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$ (ánodo) es el electrodo negativo, mientras que el es el electrodo positivo $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ (cátodo).

Un esquema podría ser el siguiente:



Las semirreacciones serían las siguientes:



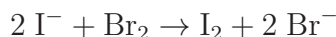
18.- La cantidad total de carga que ha atravesado la cuba electrolítica será: $Q = I \cdot t = 0,1 \cdot 20 \cdot 3600 = 7200 \text{ C}$.

La masa de níquel obtenida se calculará partiendo de la igualdad:

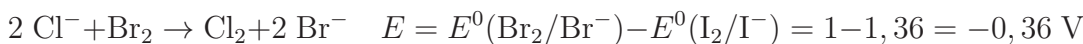
$$\frac{96500 \text{ C}}{7200 \text{ C}} = \frac{58,71/2 \text{ g de Ni}}{x \text{ g de Ni}}$$

siendo 58,71 la masa atómica del níquel. Despejando, obtendremos $x = \mathbf{2,19 \text{ g de Ni}}$

19.- a.- Al añadir Br_2 a una disolución acuosa de NaI, al ser el potencial de reducción del bromo mayor que el del yodo, éste tenderá a oxidarse, mientras que el Br_2 se reducirá, de acuerdo con la reacción:

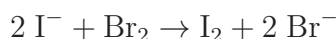


siendo $E = E^0(\text{Br}_2/\text{Br}^-) - E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,47 \text{ V}$. Por el contrario, al añadir bromo a una disolución acuosa de NaCl, el potencial de la reacción:



lo que demuestra que esta última reacción no se produce espontáneamente al tener un potencial negativo.

b.- La reacción química que se producirá espontáneamente será:



20.- La reacción $\text{Fe}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^0$ tendrá un potencial normal $E^0 = 0,44 - (-0,76) = 1,20 \text{ V}$. Al ser positivo el potencial de la reacción, ésta es espontánea, por lo que el Zn^0 reducirá al Fe^{2+} , oxidándose a su vez a Zn^{2+}

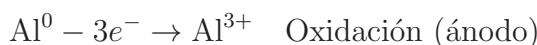
21.- Teniendo en cuenta que para depositar un equivalente electroquímico se necesita una carga de 96500 C, podemos establecer la siguiente relación:

$$\frac{96500 \text{ C}}{126,9 \text{ g de I}_2} = \frac{Q}{2,79}$$

obteniéndose un valor $Q = 2121,63 \text{ C}$. Sabiendo que $Q = I \cdot t$, tendremos:

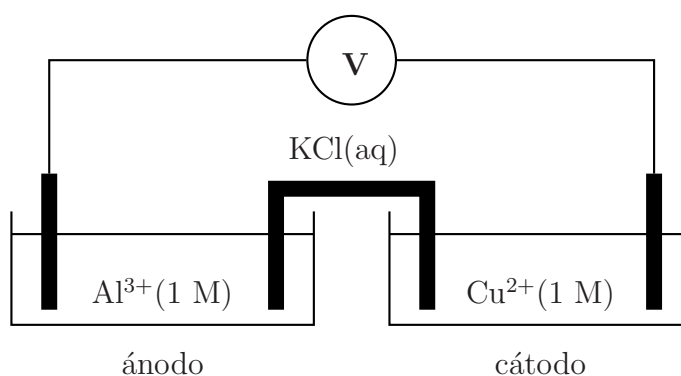
$$t = \frac{2121,63}{1,75} = \mathbf{1212,36 \text{ s}}$$

- 22.- a.- Dados los respectivos potenciales de reducción, puede deducirse que el ion Cu^{2+} tiene tendencia a reducirse a Cu metálico, mientras que el Al tiene tendencia a convertirse en ion Al^{3+} . Por tanto, las semirreacciones serán las siguientes:



- b.- La reacción global será la siguiente: $3 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Al}^0 \rightarrow 3 \text{Cu}^0 + 2 \text{Al}^{3+}$

- c.- Un esquema podría ser el siguiente:



el dispositivo está formado por una celda (cátodo) que contiene una disolución 1 M de Cu^2 y un electrodo de dicho metal, una segunda celda (ánodo), conteniendo una disolución 1 M de Al^{3+} y un electrodo de aluminio, un puente salino (formado, por ejemplo, por una disolución concentrada de KCl) y un voltímetro, que cierra el circuito y mide la diferencia de potencial entre los electrodos.

- d.- El sentido de movimiento de los electrones sería del ánodo al cátodo.

23.- a.- $\frac{96500 \text{ C}}{63,5/2 \text{ g Cu}} = \frac{I \cdot 1800 \text{ C}}{5 \text{ g de Cu}}$, obteniéndose $I = 8,44 \text{ A}$

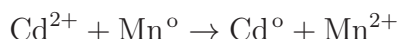
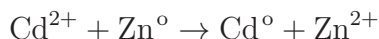
b.- $\frac{63,5 \text{ g de Cu}}{6,023 \cdot 10^{23} \text{ átomos}} = \frac{5 \text{ g}}{x \text{ átomos}}$, siendo $x = 4,74 \cdot 10^{22}$ átomos.

- 24.- a.- Se trataría de calcular el potencial correspondiente a la reacción: $\text{Fe}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Fe} + \text{Zn}^{2+}$, que sería $E^0 = E^0(\text{reducción}) - E^0(\text{oxidación}) = -0,44 - (-0,76) = 0,32 \text{ V}$, con lo que la reacción sería espontánea.

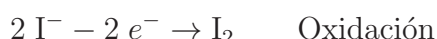
- b.- La reacción sería, en este caso: $\text{Fe}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Fe} + \text{Cu}^{2+}$, que sería $E^0 = E^0(\text{reducción}) - E^0(\text{oxidación}) = -0,44 - 0,34 = -0,78 \text{ V}$, con lo que la reacción no sería espontánea

- 25.- Para que un agente reductor sea capaz de reducir a una determinada especie, es necesario que el potencial de la pila formada sea positivo. Los elementos que son capaces de reducir al Cd^{2+} a Cd son aquellos cuyo potencial de reducción sea más negativo que el de Cd^{2+}/Cd , esto es, Zn , Mn , Mg , Ca y K . Los elementos que son capaces de reducir al Mg son aquellos cuyo potencial de reducción sea inferior al de

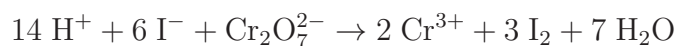
este elemento, es decir, Ca y K. Así pues, podrán reducir al Cd^{2+} pero no al Mg^{2+} los elementos Zn y Mn. La ecuación global sería, en cada caso la siguiente:



26.- a.- Las semirreacciones de oxidación y de reducción serán las siguientes:



Multiplicando la segunda semirreacción por 3 y sumando algebraicamente ambas semirreacciones, tendremos:



Que, expresado en forma molecular, quedará así:



b.- En el ánodo, se produce la semirreacción de oxidación, es decir, la segunda de las expresadas anteriormente (oxidación del I^{-} a I_2), mientras que en el cátodo se producirá la semirreacción de reducción (reducción del ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a Cr^{3+} , primera de las escritas anteriormente) El potencial normal de la pila vendrá dado por la diferencia entre el potencial de reducción de cátodo y el potencial de reducción del ánodo, es decir:

$$E^0(\text{pila}) = E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - E^0(\text{I}_2/\text{I}^{-}) = 1,33 - 0,54 = \mathbf{0,79\text{ V}}$$

c.- La variación de energía libre a 25° C y 1 atm (condiciones estándar) para la reacción global de la pila estará relacionada con el potencial normal de la misma por la expresión:

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

Siendo F la constante de Faraday (96500 C), n, el número de electrones intercambiados (en la reacción anterior, 6), y E^0 , el potencial normal de la pila. Así pues:

$$\Delta G^0 = \mathbf{-6 \cdot 96500 \cdot 0,79 = -457,4\text{ kJ/mol}}$$

27.- a.- La cantidad total de carga que ha atravesado la cuba electrolítica será: $Q = I \cdot t = 1,5 \cdot 10 \cdot 3600 = 54000\text{ C}$. Si tenemos en cuenta que 1 F (96500 C) deposita un equivalente electroquímico, en nuestro caso, de cobre, es decir, una cantidad de $63,5/2 = 31,75\text{ g}$ de Cu, podremos plantear la siguiente relación:

$$\frac{96500\text{ C}}{31,75\text{ g de Cu}} = \frac{54000\text{ C}}{x\text{ g de Cu}}$$

Obteniéndose $x = \mathbf{17,77\text{ g}}$. Si tenemos en cuenta que 1 mol de cobre contiene $6,023 \cdot 10^{23}$ átomos de cobre, el número de átomos de este elemento, correspondiente a 17,77 g será: $n = 17,77 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} / 63,5 = \mathbf{1,69 \cdot 10^{23}}$ átomos de Cu.

b.- Como 1 mol de CuSO_4 producirá 1 mol de iones Cu^{2+} , la molaridad de la disolución vendrá dada por:

$$M = \frac{17,77/63,5}{0,75} = \mathbf{0,37}$$

c.- Si la corriente se hubiera aplicado durante una hora, la cantidad de cobre depositado sería la décima parte de la anteriormente calculada, es decir, 1,77 g. La cantidad de cobre no depositada sería entonces de $17,77 - 1,77 = 16$ g, quedando una concentración molar de Cu^{2+} en disolución:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{16/63,5}{0,75} = \mathbf{0,34 \text{ M}}$$

28.- a.- De los potenciales de los pares $\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}$ (-0,14 V) y $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ (0,34 V) se deriva que el plomo tiene un carácter más reductor que el cobre, por lo que al introducir una barra de plomo en una disolución acuosa de CuSO_4 , el plomo pasará a Pb^{2+} , mientras que el Cu^{2+} pasará a cobre metálico.

Al introducir la barra de plomo en una disolución de FeSO_4 , al ser el Fe un elemento más reductor que el plomo, tal y como indica el potencial de cada uno de los pares, no se producirá reacción.

b.- Para la celda galvánica $\text{Fe}|\text{Fe}^{2+}||\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$, las reacciones anódica y catódica serán, respectivamente:



La fuerza electromotriz de esta celda galvánica es: $E^0 = 0,34 - (-0,44) = \mathbf{0,78 \text{ V}}$

Índice general

1. Enunciados de los ejercicios	3
2. Estequiometría	59
3. El átomo: Sistema periódico	71
4. El enlace químico	79
5. Termoquímica	89
6. Cinética química	105
7. Equilibrio químico	111
8. Ácidos y bases	135
9. Oxidación y reducción	157
10. Electroquímica	171