

PREGUNTA 2.- A 25 °C, el producto de solubilidad del Zn(OH)_2 es de $6,3 \cdot 10^{-17}$.

- Calcula la solubilidad de dicha sal y exprésala en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Calcula las concentraciones molares de los iones OH^- y Zn^{2+} en una disolución saturada de Zn(OH)_2
- Explica, cuantitativamente, cómo afectaría a la solubilidad de dicha sal la adición de NaOH 1 M.

Solución:

a) El equilibrio de ionización del hidróxido es: $\text{Zn(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 \text{OH}^-$.

De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad del hidróxido en disolución es S moles $\cdot \text{L}^{-1}$, la solubilidad de los iones Zn^{2+} es S , y la de los iones OH^- es $2 \cdot S$.

Del producto de solubilidad: $K_{ps} = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3$, sustituyendo las variables conocidas por sus valores, despejando S y operando:

$$6,3 \cdot 10^{-17} = 4 \cdot S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{6,3 \cdot 10^{-17}}{4}} = \sqrt[3]{15,8 \cdot 10^{-18}} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ que expresada en}$$

$$\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ es: } 2,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{moles}}{\text{L}} \cdot \frac{99,4 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 2,48 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

b) La concentración molar de los iones Zn^{2+} y OH^- se obtienen a partir de sus solubilidades:
 $[\text{Zn}^{2+}] = S = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ y $[\text{OH}^-] = 2 \cdot S = 2 \cdot 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ M} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.

c) Aumentar el pH de la disolución significa que se incrementa la concentración de iones OH^- por la adición, a la disolución, de una base. Ello provoca que el equilibrio, para mantener constante el producto de solubilidad, haya de disminuir la concentración de iones Fe^{3+} , consiguiéndolo al desplazarse hacia la izquierda, lo que provoca una disminución de la solubilidad de la sal.

En resumen, la solubilidad del hidróxido de hierro (III) disminuye al aumentar el pH de la disolución.

b) La adición de una base Na(OH) soluble en agua, a la disolución del hidróxido Zn(OH)_2 , ello provoca que la concentración de iones hidróxidos, procedente del hidróxido de sodio y esta circunstancia hace que por efecto del ión común, el equilibrio se desplace hacia la izquierda disminuyendo la solubilidad del compuesto poco soluble. En definitiva, el compuesto poco soluble se hace más insoluble de cinc. Al añadir al equilibrio de solubilidad de la sustancia volúmenes de otra disolución de CaI_2 , sal soluble en agua, la concentración de los iones I^- en la nueva disolución que se forma es la suma de la procedente de la solubilidad del PbI_2 más la añadida, y como la concentración del ión yoduro procedente de la solubilidad del compuesto poco soluble es muchísimo inferior a la que se ha añadido de disolución de CaI_2 , el equilibrio se desplazará hacia la izquierda, es decir, hacia la formación de producto insoluble.

c) La constante K_{ps} solo cambia con la temperatura, por lo que al añadir NaOH 0,1 M, la concentración de iones Zn^{2+} será mucho menor. También disminuye drásticamente la solubilidad. Es el conocido efecto del ión común.

Es despreciable la cantidad de iones hidroxilos proveniente del hidróxido de cinc, por lo que, no se tendrá en cuenta.

$$K_s = 6,3 \cdot 10^{-17} = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = [\text{Zn}^{2+}] \cdot 1^2; \quad [\text{Zn}^{2+}] = S = 6,3 \cdot 10^{-17} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$$

Resultado: a) $S = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$; b) $[\text{Zn}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ y $[\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; c) Disminuye.

PREGUNTA 3.- El permanganato potásico (KMnO_4) reacciona con el ácido clorhídrico (HCl) produciendo cloruro potásico (KCl), cloruro de manganeso (II) (MnCl_2), agua y dicloro.

- Ajusta la ecuación molecular utilizando el método del ión-electrón.
- Calcula la cantidad de permanganato potásico necesario para obtener 15,44 g de dicloro.

Solución:

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

Semirreacción de oxidación: $2 \text{Cl}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$;

Semirreacción de reducción: $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$.

Multiplicando la primera por 5 y la segunda por 2 para igualar los electrones intercambiados, y sumándolas para eliminarlos, queda la ecuación iónica ajustada:

$$\begin{array}{r}
 10 \text{Cl}^- - 10 \text{e}^- \rightarrow 5 \text{Cl}_2; \\
 2 \text{MnO}_4^- + 16 \text{H}^+ + 10 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O}. \\
 \hline
 10 \text{Cl}^- + 2 \text{MnO}_4^- + 16 \text{H}^+ \rightarrow 5 \text{Cl}_2 + 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O}, \text{ y llevando estos coeficientes a la} \\
 \text{ecuación molecular queda esta ajustada:} \\
 16 \text{HCl} + 2 \text{KMnO}_4 \rightarrow 5 \text{Cl}_2 + 2 \text{MnCl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{KCl}.
 \end{array}$$

b) La estequiometría indica que 2 moles de KMnO_4 produce 5 moles de Cl_2 .

Lo moles de Cl_2 producidos son: $n(\text{Cl}_2) = \frac{\text{gramos}}{\text{masamolas}} = \frac{15,44 \text{ g}}{71} = 0,22 \text{ moles}$.

Luego, los moles de permanganato que se consumen son:

$n(\text{KMnO}_4) = 0,22 \text{ moles} \cdot \frac{2}{5} = 0,0872 \text{ moles} = 0,0872 \text{ moles} \cdot 158,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 13,78 \text{ g}$.

Resultado: b) 13,78 g.

PREGUNTA 4.- El ácido benzoico $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ es un buen conservante de alimentos ya que inhibe el crecimiento microbiano siempre que el medio posea un pH inferior a 5.

a) Justifica si la disolución acuosa de ácido benzoico de concentración 0,05 M es adecuada como conservante.

b) El grado de disociación del ácido benzoico en la disolución anterior.

DATOS: $K_a = 6,5 \cdot 10^{-6}$.

Solución:

a) Llamando x a la concentración de ácido que se disocia, la concentración de cada una de las especies en el equilibrio es:

$$\begin{array}{c}
 \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+; \\
 \text{Concentración en el equilibrio:} \quad 0,05 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x
 \end{array}$$

Llevando las concentraciones a la constante ácida del benzoico, despreciando x por ser muy pequeño respecto a 1 en el denominador y operando se tiene:

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{[x]^2}{0,05} \Rightarrow x = \sqrt{6,5 \cdot 10^{-6} \cdot 0,05} = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

La concentración de iones oxonio es $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, siendo el pH de la disolución: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 5,7 \cdot 10^{-4} = 3,24$, que al ser inferior a 5, indica que la disolución propuesta puede utilizarse como conservante.

b) La concentración de iones oxonios en el equilibrio es igual al producto de la concentración del ácido por el grado de ionización, luego: $5,7 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 0,05 \cdot \alpha$, de donde, $\alpha = \frac{5,7 \cdot 10^{-4}}{0,05} = 0,011$, que expresado en tanto por ciento es 1,1 %.

Resultado: a) Es justificada; b) $\alpha = 0,011 = 1,1 \%$.

PREGUNTA 7.- La destrucción de la capa de ozono es debida entre otras a la siguiente reacción:

$\text{NO} + \text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{O}_2$. La velocidad de esta reacción se ha obtenido en tres experimentos en los que se han variado las concentraciones iniciales de los reactivos siendo los resultados:

	$[\text{NO}]_0$	$[\text{O}_3]_0$	Velocidad ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
Experimento 1	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
Experimento 2	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$1,78 \cdot 10^{-3}$
Experimento 3	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$1,98 \cdot 10^{-4}$

a) Determina la ecuación de velocidad y el orden global de la reacción.

b) Determina el valor y las unidades de la constante de velocidad, k.

Solución:

a) La ecuación es: $v = k \cdot [\text{NO}]^a \cdot [\text{O}_3]^b$.

Dividiendo la expresión de la velocidad de la experiencia 2 entre la de la 1, se halla el orden de reacción

del reactivo O₂:

Velocidad experiencia 1: $v_1 = k \cdot [\text{NO}]^\alpha \cdot [\text{O}_2]^\beta$; velocidad experiencia 2: $v_2 = k \cdot [\text{NO}]^\alpha \cdot [2 \cdot \text{O}_2]^\beta$
Sustituyendo valores en cada una de ellas y dividiendo la segunda entre la primera:

$$\frac{0,056}{0,028} = \frac{k \cdot 0,020^\alpha \cdot 2^\beta \cdot 0,010^\beta}{k \cdot 0,020^\alpha \cdot 0,010^\beta} \Rightarrow 2 = 2^\alpha \Rightarrow \alpha = 1$$

El orden de reacción respecto al reactivo O₂ es 1.

Dividiendo la expresión de la velocidad de la experiencia 3 entre la de 2, se obtiene el orden de reacción del reactivo NO:

Velocidad experiencia 2: $v_2 = k \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_2]^\beta$; velocidad experiencia 3: $v_3 = k \cdot [\text{NO}] \cdot [2 \cdot \text{O}_2]^\beta$
Sustituyendo valores en cada una de ellas y dividiendo la segunda entre la primera:

$$\frac{0,224}{0,056} = \frac{k \cdot 2^\alpha \cdot 0,020^\alpha \cdot 0,020^\beta}{k \cdot 0,020^\alpha \cdot 0,020^\beta} \Rightarrow 4 = 2^\alpha \Rightarrow 2^2 = 2^\alpha \Rightarrow \alpha = 2$$

El orden de reacción respecto al reactivo NO es 2.

El orden total es $\alpha + \beta = 1 + 2 = 3$.

b) Despejando k de la expresión anterior y sustituyendo los valores de v, [NO] y [O₂] de cualquiera de las experiencias, por ejemplo, la 2, se tiene:

$$k = \frac{v}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{0,056 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,020^2 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 7000 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

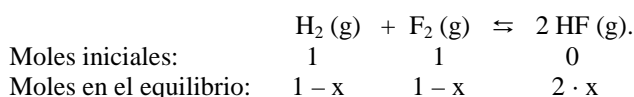
Resultado: a) $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$, orden global = 3; b) $k = 7.000 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

PREGUNTA 8.- Para la reacción $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{F}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HF} (\text{g})$, el valor de la constante de equilibrio K_c es $6,6 \cdot 10^{-4}$ a 50 °C. Si en un recipiente de 5 L se introduce 1 mol de H₂ y 1 mol de F₂, y se mantiene a 50 °C hasta alcanzar el equilibrio, calcula:

- Los moles de H₂ que quedan sin reaccionar una vez que se ha alcanzado el equilibrio.
- La presión parcial de cada uno de las especies en el equilibrio.
- El valor de K_p a 50 °C.

Solución:

a) Siendo x los moles de hidrógeno que reaccionan, de flúor reaccionarán x y se formarán 2x moles de fluoruro de hidrógeno, siendo los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas especies:



La concentración de cada especie en el equilibrio es: $[\text{H}_2] = [\text{F}_2] = \frac{1-x}{5} \text{ M}$; $[\text{HF}] = \frac{2x}{5} \text{ M}$.

Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio y operando se tiene:

$$K_c = 6,6 \cdot 10^{-4} = \frac{[\text{HF}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{F}_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{5}\right)^2}{\frac{(1-x)}{5} \cdot \frac{(1-x)}{5}} = \left(\frac{2x}{1-x}\right)^2 \Rightarrow \sqrt{6,6 \cdot 10^{-4}} = \frac{2x}{1-x}, \text{ de donde,}$$

$$2,57 \cdot 10^{-2} = \frac{2x}{1-x}, \Rightarrow x = 0,013. \text{ Luego, } n(\text{H}_2) = 1 - x = 1 - 0,013 = 0,987 \text{ moles.}$$

b) La presión parcial de cada una de las especie en el equilibrio se obtiene despejándola de la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo valores y operando:

$$P_p (\text{H}_2) = P(\text{F}_2) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,987 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 323 \text{ K}}{5 \text{ L}} = 5,23 \text{ atm};$$

$$P_p (\text{HF}) = \frac{2 \cdot 0,013 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 323 \text{ K}}{5 \text{ L}} = 0,14 \text{ atm.}$$

c) De la relación entre las constantes de equilibrio K_c y K_p , puede determinarse el valor de K_p , o también a partir de las presiones parciales, sustituidas en dicha constante y operando:

$$K_p = \frac{(P_p(HF))^2}{P_p(H_2) \cdot P_p(F_2)} = \frac{0,14^2 \text{ atm}^2}{5,23^2 \text{ atm}^2} = 7,17 \cdot 10^{-4}.$$

Resultado: a) $H_2 = 0,987$ moles; b) $P(H_2) = P(F_2) = 5,23$ atm; $P(HF) = 0,14$ atm; c) $K_p = 7,17 \cdot 10^{-4}$.

PREGUNTA 9.- Dados los potenciales normales de reducción: $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = +0,34$ V; $E^\circ(Ag^+/Ag) = +0,80$ V.

a) Razona cuál será la reacción espontánea que tendrá lugar en una pila formada por estos dos electrodos.

b) Indica cuál se comportará como ánodo y cuál como cátodo, escribe las semirreacciones y la reacción global que tiene lugar.

c) Calcula la f. e. m. estándar de la pila y escribe la notación de la pila.

Solución:

a) Se producirá la reacción en la que el par con menor potencial de reducción positivo, el del cobre, se oxide y el par con mayor potencial de reducción positivo, el catión plata se reduzca. Las semirreacciones de oxido-reducción que tienen lugar son:

Semirreacción de oxidación: $Cu - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}$; $E^\circ = +0,34$ V;

Semirreacción de reducción: $2Ag^+ + 2e^- \rightarrow 2Ag$; $E^\circ = +0,80$ V.

El potencial estándar de la pila es la que informa sobre la espontaneidad o no de la reacción, es decir, si el potencial de la pila es positivo, la reacción es espontánea, mientras que si es negativo, no lo es.

b) Como se intercambian el mismo número de electrones, sumándolas se obtiene la ecuación iónica ajustada.

El electrodo que actúa como cátodo es la plata, y en él se produce la reducción, mientras que en el electrodo que actúa como ánodo, el cobre, tiene lugar la oxidación.

Ánodo: oxidación: $Cu - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}$; $E^\circ = -0,34$ V; (no es E° reducción)

Cátodo: reducción: $2Ag^+ + 2e^- \rightarrow 2Ag$; $E^\circ = +0,80$ V;

$Cu + 2Ag^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag$; $E^\circ_{\text{reacción}} = +0,46$ V, valor positivo que indica que la reacción se produce espontáneamente.

c) El potencial o fuerza electromotriz de la pila se determina por la expresión:

$$E^\circ_{\text{reacción}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = 0,80 \text{ V} - 0,34 \text{ V} = 0,46 \text{ V}.$$

Resultado: c) $E^\circ_{\text{pila}} = 0,46$ V.

PREGUNTA 10.- a) Formula y nombra dos isómeros de función de fórmula molecular C_3H_6O .

b) Formula y nombra dos isómeros de posición de fórmula molecular C_3H_8O .

c) Indica el tipo de reacción que se produce cuando se polimeriza el cloruro de vinilo, escríbela y nombra el producto de la reacción.

Solución:

a) $CH_3 - CO - CH_3$; $CH_3 - CH_2 - CHO$
propanona propanal

b) $CH_3 - CH_2 - CH_2OH$; $CH_3 - CHOH - CH_3$;
propan-1-ol propan-2-ol

c) $n CH_2 = CHCl \rightarrow -(CH_2 - CHCl)-$
cloruro de vinilo policloruro de vinilo (PVC)

Se produce una reacción de polimerización por adición de los monómeros al doble enlace.