



# PROBLEMAS Y CUESTIONES DE LAS OLIMPIADAS DE QUÍMICA

*(VOLUMEN 9: PROBLEMAS DE  
ÁCIDO-BASE, PRECIPITACIÓN Y  
ELECTROQUÍMICA)*

**SERGIO MENARGUES  
FERNANDO LATRE  
NOVIEMBRE 2011**



## **INTRODUCCIÓN**

*El aprendizaje de la Química constituye un reto al que se enfrentan cada año los, cada vez más escasos, estudiantes de 2º de bachillerato que eligen las opciones de “Ciencias”, “Ciencias de la Salud” e “Ingeniería y Arquitectura”. Esto también constituye un reto para los profesores que, no solo deben ser capaces de buscar la forma más eficaz para explicar esta disciplina, sino además, inculcar el interés que nace del reconocimiento del papel que juega la Química en la vida y en el desarrollo de las sociedades humanas.*

*En este contexto, las Olimpiadas de Química suponen una herramienta muy importante ya que ofrecen un estímulo, al fomentar la competición entre estudiantes procedentes de diferentes centros y con distintos profesores y estilos o estrategias didácticas.*

*Esta colección de cuestiones y problemas surgió del interés por parte de los autores de realizar una recopilación de los exámenes propuestos en diferentes pruebas de Olimpiadas de Química, con el fin de utilizarlos como material de apoyo en sus clases de Química. Una vez inmersos en esta labor, y a la vista del volumen de cuestiones y problemas reunidos, la Comisión de Olimpiadas de Química de la Asociación de Químicos de la Comunidad Valenciana consideró que podía resultar interesante su publicación para ponerlo a disposición de todos los profesores y estudiantes de Química a los que les pudiera resultar de utilidad. De esta manera, el presente trabajo se propuso como un posible material de apoyo para la enseñanza de la Química en los cursos de bachillerato, así como en los primeros cursos de grados del área de Ciencia e Ingeniería. Desgraciadamente, no ha sido posible -por cuestiones que no vienen al caso- la publicación del material. No obstante, la puesta en común de la colección de cuestiones y problemas resueltos puede servir de germen para el desarrollo de un proyecto más amplio, en el que el diálogo, el intercambio de ideas y la compartición de material entre profesores de Química con distinta formación, origen y metodología, pero con objetivos e intereses comunes, contribuya a impulsar el estudio de la Química.*

*En el material original se presentan los exámenes correspondientes a las últimas Olimpiadas Nacionales de Química (1996-2011) así como otros exámenes correspondientes a fases locales de diferentes Comunidades Autónomas. En este último caso, se han incluido sólo las cuestiones y problemas que respondieron al mismo formato que las pruebas de la Fase Nacional. Se pretende ampliar el material con las contribuciones que realicen los profesores interesados en impulsar este proyecto, en cuyo caso se hará mención explícita de la persona que haya realizado la aportación.*

*Las cuestiones son de respuestas múltiples y se han clasificado por materias, de forma que al final de cada bloque de cuestiones se indican las soluciones correctas. Los problemas se presentan completamente resueltos. En la mayor parte de los casos constan de varios apartados, que en muchas ocasiones se podrían considerar como problemas independientes. Es por ello que en el caso de las Olimpiadas Nacionales se ha optado por presentar la resolución de los mismos planteando el enunciado de cada apartado y, a continuación, la resolución del mismo, en lugar de presentar el enunciado completo y después la resolución de todo el problema. En las cuestiones y en los problemas se ha indicado la procedencia y el año.*

*Los problemas y cuestiones recogidos en este trabajo han sido enviados por:*

*Juan A. Domínguez (Canarias), Juan Rubio (Murcia), Luis F. R. Vázquez y Cristina Pastoriza (Galicia), José A. Cruz, Nieves González, Gonzalo Isabel (Castilla y León), Ana Tejero (Castilla-La Mancha), Pedro Márquez (Extremadura), Pilar González (Cádiz), Ángel F. Sáenz de la Torre (La Rioja), José Luis Rodríguez (Asturias), Matilde Fernández (Baleares), Fernando Nogales (Málaga).*

*Finalmente, los autores agradecen a Humberto Bueno su ayuda en la realización de algunas de las figuras incluidas en este trabajo.*

*Los autores*

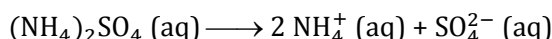
**8. ÁCIDOS Y BASES**

8.1. Una disolución de sulfato de amonio tiene  $\text{pH} = 4$ . Calcula la concentración de la especies presentes en la disolución sabiendo que la constante de ionización del amoníaco es  $1,7 \cdot 10^{-5}$ .

(Dato.  $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ )

(Canarias 1992)

El  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  es una sustancia que en disolución acuosa se encuentra disociada según la ecuación:



Haciendo la aproximación de que el ion sulfato es la base conjugada del ion hidrógenosulfato (ácido fuerte) y que por tanto no se hidroliza, el pH de la disolución se debe al ion amonio, que es el ácido conjugado de la base débil  $\text{NH}_3$ , y se hidroliza de acuerdo con la ecuación:



La tabla de concentraciones correspondiente a este equilibrio es:

	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_3\text{O}^+$
Cinicial	c	—	—
Ctransformado	x	—	—
Cformado	—	x	x
Cequilibrio	c - x	x	x

La constante de acidez del amonio es:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{x^2}{c - x}$$

Si el pH de la disolución es 4,0:

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \text{ M}$$

El valor de la constante de acidez (hidrólisis) del amonio se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_a (\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b (\text{NH}_3)} \longrightarrow K_a (\text{NH}_4^+) = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,7 \cdot 10^{-5}} = 5,9 \cdot 10^{-10}$$

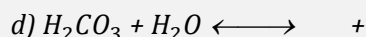
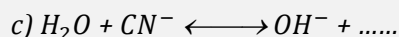
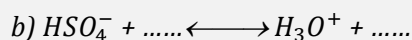
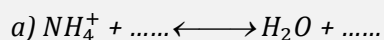
Sustituyendo

$$5,9 \cdot 10^{-10} = \frac{(10^{-4})^2}{c - 10^{-4}} \longrightarrow c = 16,95 \text{ M}$$

La concentración de amonio sin hidrolizar en equilibrio es:

$$[\text{NH}_4^+] = (c - x) \approx 16,95 \text{ M}$$

8.2. De acuerdo con la teoría ácido-base de Brønsted, completa los siguientes equilibrios, de tal forma que el primer miembro de la ecuación sea siempre un ácido:



(Canarias 1995) (Canarias 2002) (Canarias 2011)

De acuerdo con la teoría ácido-base propuesta por Brønsted, "**ácido** es toda especie química capaz de ceder protones". Aplicado a las ecuaciones dadas:

a) Para el ion amonio:



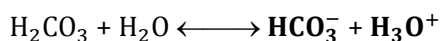
b) Para el ion hidrógenosulfato:



c) Para el agua:



d) Para el ácido carbónico:



(En Canarias 2011 se reemplaza  $\text{HCO}_3^-$  y se añade  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ).

8.3. Una botella de reactivo contiene una disolución acuosa de tetraoxosulfato (VI) de dihidrógeno, diluido al 49% en peso, que presenta una densidad de  $1,15 \text{ g/cm}^3$ .

¿Cuál es la molaridad del ácido? ¿Cuál es el pH de la disolución?

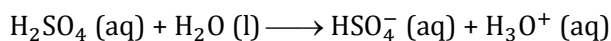
(Dato: 2ª constante de acidez ( $K_{a2}$ ) del ion hidrógenotetraoxosulfato (VI) =  $1,2 \cdot 10^{-2}$ )

(Galicia 1999)

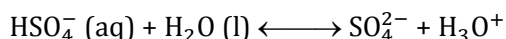
Tomando una base de cálculo de 100 g de disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la concentración molar de la misma es:

$$\frac{49 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \cdot 49\%} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1,15 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \cdot 49\%}{1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \cdot 49\%} \cdot \frac{10^3 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \cdot 49\%}{1 \text{ L H}_2\text{SO}_4 \cdot 49\%} = 5,75 \text{ M}$$

El  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , es un ácido fuerte, que en disolución acuosa se disocia totalmente de la siguiente forma:



El  $\text{HSO}_4^-$ , es un ácido débil, que en disolución acuosa se disocia parcialmente de la siguiente forma:



La tabla de concentraciones correspondiente a esta segunda ionización es:

	$\text{HSO}_4^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{H}_3\text{O}^+$
C <sub>inicial</sub>	5,75	—	5,75
C <sub>transformado</sub>	x	—	—
C <sub>formado</sub>	—	x	x
C <sub>equilibrio</sub>	5,75 - x	x	5,75 + x

La constante de acidez del  $\text{HSO}_4^-$  es:

$$K_{a_2} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

Sustituyendo los valores de la tabla:

$$1,2 \cdot 10^{-2} = \frac{x(5,75+x)}{(5,75-x)} \quad \longrightarrow \quad x = 0,012 \text{ M}$$

El valor de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  en el equilibrio es:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (5,75 + 0,012) \text{ M} = 5,762 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(5,762) = \mathbf{-0,76}$$

8.4. Calcula el pH del agua de una piscina de  $75 \text{ m}^3$  de volumen a la que se han añadido 150 g de monoxoclorato (I) de sodio (hipoclorito sódico). La constante de disociación del monoxoclorato (I) de hidrógeno es  $3,0 \cdot 10^{-8}$ .

(Dato. Producto iónico del agua,  $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ )

(Galicia 2000)

El hipoclorito de sodio ( $\text{NaClO}$ ) se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:



La concentración de esta disolución es:

$$c = \frac{150 \text{ g NaClO}}{75 \text{ m}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaClO}}{74,5 \text{ g NaClO}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3 \text{ disolución}}{10^3 \text{ L disolución}} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

El ion  $\text{Na}^+$  no se hidroliza ya que procede del  $\text{NaOH}$  (base fuerte).

El ion  $\text{ClO}^-$  se hidroliza produciendo iones  $\text{OH}^-$  según la reacción:



Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[\text{HClO}] = [\text{OH}^-] = x$$

$$[\text{ClO}^-] = c - [\text{OH}^-] = c - x$$

siendo  $c$  la concentración inicial de  $\text{NaClO}$ .

La expresión de la constante queda como:

$$K_b = \frac{[\text{HClO}] [\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]} = \frac{x^2}{c - x}$$

El valor de la constante de basicidad (hidrólisis) del hipoclorito se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_b(\text{ClO}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{HClO})} \longrightarrow K_b(\text{ClO}^-) = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{3,0 \cdot 10^{-8}} = 3,3 \cdot 10^{-7}$$

Sustituyendo

$$3,3 \cdot 10^{-7} = \frac{x^2}{2,7 \cdot 10^{-5} - x} \longrightarrow x = [\text{OH}^-] = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(2,8 \cdot 10^{-6}) = 5,55$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,55 = \mathbf{8,45}$$

8.5. Una disolución de un ácido débil tiene el mismo pH que una disolución de HCl  $5,49 \cdot 10^{-3}$  M. Calcula:

- El pH de la disolución.
- La constante de ionización del ácido débil.
- El grado de disociación del ácido débil.

(Canarias 2001)

a) Si  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,49 \cdot 10^{-3}$  M

$$\text{pH} = -\log(5,49 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{2,26}$$

b) Sea el ácido débil HA que se disocia de acuerdo con la siguiente ecuación:



La tabla de concentraciones correspondiente a este equilibrio es:

	HA	A <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Cinicial	c	—	—
Ctransformado	x	—	—
Cformado	—	x	x
Cequilibrio	c - x	x	x

Suponiendo que para el ácido HA su concentración inicial,  $c = 0,1$  M, la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{x^2}{c - x} \longrightarrow K_a = \frac{(5,49 \cdot 10^{-3})^2}{(0,1 - 5,49 \cdot 10^{-3})} = \mathbf{3,2 \cdot 10^{-4}}$$

c) El grado de disociación del ácido HA es:

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{x}{c} = \frac{5,49 \cdot 10^{-3}}{0,1} = \mathbf{0,055 \rightarrow 5,5\%}$$



8.6. Calcula el pH de 800 mL de disolución acuosa 0,1 M de etanoico (ácido acético). La constante de disociación de este ácido orgánico a 25°C es de  $1,76 \cdot 10^{-5}$ .

(Galicia 2001)

El ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), abreviadamente AcH, es un ácido débil que se disocia parcialmente según el equilibrio:



cuya constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAc}]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[\text{Ac}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{y} \quad [\text{HAc}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

siendo  $c$  la concentración inicial de AcH. Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante queda:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Cuando se dé la circunstancia de que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \quad \text{se puede realizar la aproximación} \quad c - [\text{H}_3\text{O}^+] \approx c$$

con lo que la ecuación anterior queda como:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c} \quad \longrightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad \longrightarrow \quad \text{pH} = -\log(1,33 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{2,88}$$

8.7. Si el pH de una disolución de cloruro de amonio es 5,2; calcula la concentración de cloruro de amonio y el grado de hidrólisis.

(Dato.  $K_b$  (amoníaco) =  $1,75 \cdot 10^{-5}$ )

(Asturias 2001)

El cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:



El ion  $\text{Cl}^-$  no se hidroliza ya que procede del HCl (ácido fuerte).

El ion  $\text{NH}_4^+$  se hidroliza produciendo iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  según la reacción:



Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x$$

$$[\text{NH}_4^+] = c - [\text{H}_3\text{O}^+] = c - x$$

siendo  $c$  la concentración inicial de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

La constante de acidez del amonio es:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{x^2}{c-x}$$

Si el pH de la disolución es 5,2:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

El valor de la constante de acidez (hidrólisis) del amonio se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} \longrightarrow K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,7 \cdot 10^{-10}$$

Sustituyendo

$$5,7 \cdot 10^{-10} = \frac{(6,3 \cdot 10^{-6})^2}{c - 6,3 \cdot 10^{-6}} \longrightarrow c = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

La concentración de la disolución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  es:

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = c = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

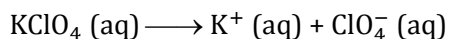
El grado de hidrólisis del ion  $\text{NH}_4^+$  es:

$$\alpha = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]_0} = \frac{x}{c} \longrightarrow \alpha = \frac{6,3 \cdot 10^{-6}}{7,0 \cdot 10^{-2}} = 9,0 \cdot 10^{-5} \rightarrow 0,009\%$$

8.8. Indica el carácter ácido, básico o neutro resultante de las disoluciones acuosas de las siguientes sales:  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{Ba}(\text{CN})_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ .

(Canarias 2002)

▪ El **perclorato de potasio**,  $\text{KClO}_4$ , se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

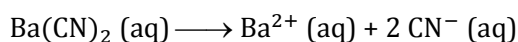


El ion  $\text{K}^+$  no se hidroliza ya que procede del  $\text{KOH}$  (base fuerte).

El ion  $\text{ClO}_4^-$  no se hidroliza ya que procede del  $\text{HClO}_4$  (ácido fuerte).

Los únicos  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  del medio los suministra el  $\text{H}_2\text{O}$ , por tanto, la disolución tiene carácter **NEUTRO**.

▪ El **cianuro de bario**,  $\text{Ba}(\text{CN})_2$ , se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:



El ion  $\text{Ba}^{2+}$  no se hidroliza ya que procede del  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (base fuerte).

El ion  $\text{CN}^-$  se hidroliza produciendo iones  $\text{OH}^-$  según la reacción:



El medio contiene iones  $\text{OH}^-$ , por tanto, la disolución tiene carácter **BÁSICO**.

▪ El **bromuro de amonio,  $\text{NH}_4\text{Br}$** , se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:



El ion  $\text{Br}^-$  no se hidroliza ya que procede del HBr (ácido fuerte).

El ion  $\text{NH}_4^+$  se hidroliza produciendo iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  según la reacción:



El medio contiene iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ , por tanto, la disolución tiene carácter **ÁCIDO**.

8.9. ¿Qué variación de pH se producirá al añadir 10 mL de NaOH 0,15 M a medio litro de agua pura?

(Dato.  $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ )

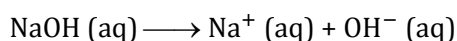
(Canarias 2002)

El  $\text{H}_2\text{O}$  es neutra, por tanto su pH = 7.

Si se añaden 10 mL de NaOH 0,15 M a 500 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  la concentración de la disolución resultante, considerando volúmenes aditivos, es:

$$\frac{10 \text{ mL NaOH } 0,15 \text{ M}}{(500+10) \text{ mL disolución}} = \frac{0,15 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mL NaOH } 0,15 \text{ M}} = 2,94 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

El hidróxido de sodio, NaOH, es una base fuerte que se encuentra completamente disociada en iones de acuerdo con la ecuación:



$$\text{pOH} = -\log(2,94 \cdot 10^{-3}) = 2,53$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} \longrightarrow \text{pH} = 11,47$$

La variación de pH que experimenta el  $\text{H}_2\text{O}$  al añadir el NaOH es:

$$\Delta(\text{pH}) = 11,47 - 7,00 = 4,47$$

8.10. Se prepara una disolución disolviendo 4 g de NaOH en 250 mL de agua.

a) Calcula el pH de la disolución.

b) Si ahora se diluye la disolución anterior hasta 2000 mL, ¿cuál será el nuevo pH?

c) Si ahora se le añade 500 mL de disolución 0,5 M de ácido sulfúrico, ¿cuál es el pH de la disolución resultante?

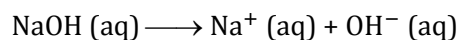
d) Calcula el volumen de disolución 0,1 M de ácido sulfúrico necesario para neutralizar 50 mL de la disolución inicial.

(Canarias 2003)

a) Si se disuelven 4 g de NaOH en 250 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  la concentración de la disolución resultante, considerando que no existe variación apreciable de volumen, es:

$$\frac{4 \text{ g NaOH}}{0,250 \text{ L disolución}} \frac{1 \text{ mol NaOH}}{40 \text{ g NaOH}} = 0,4 \text{ M}$$

El hidróxido de sodio, NaOH, es una base fuerte que se encuentra completamente dissociada en iones de acuerdo con la ecuación:



$$\text{pOH} = -\log(0,4) = 0,398$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} \longrightarrow \text{pH} = \mathbf{13,601}$$

b) Si se diluye la disolución anterior hasta un volumen final de 2000 mL la nueva concentración de la disolución resultante es:

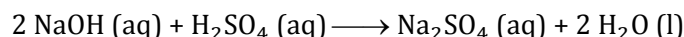
$$\frac{4 \text{ g NaOH}}{2 \text{ L disolución}} \frac{1 \text{ mol NaOH}}{40 \text{ g NaOH}} = 0,05 \text{ M}$$

El pOH y pH de la disolución es:

$$\text{pOH} = -\log(0,05) = 1,30$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} \longrightarrow \text{pH} = \mathbf{12,70}$$

c) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es:



El número de mmoles de cada una de las sustancias es:

$$\left. \begin{array}{l} 4 \text{ g NaOH} \frac{1 \text{ mol NaOH}}{40 \text{ g NaOH}} \frac{10^3 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = 100 \text{ mmol NaOH} \\ 500 \text{ mL H}_2\text{SO}_4 \text{ 0,5 M} \frac{0,5 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mL H}_2\text{SO}_4 \text{ 0,5 M}} = 250 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4 \end{array} \right\} \rightarrow \frac{100 \text{ mmol NaOH}}{250 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4} = 0,4$$

Como la relación molar es < 2 quiere decir que sobra H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, por lo que **NaOH es el reactivo limitante**.

Relacionando NaOH con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

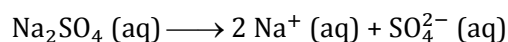
$$100 \text{ mmol NaOH} \frac{1 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ mmol NaOH}} = 50 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4$$

$$250 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4 \text{ (inicial)} - 50 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4 \text{ (gastado)} = 200 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4 \text{ (sobrante)}$$

La concentración de la disolución resultante, considerando volúmenes aditivos, es:

$$\frac{200 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4}{(500+2000) \text{ mL disolución}} = 0,08 \text{ M}$$

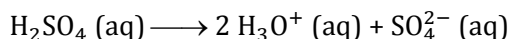
El sulfato de sodio formado, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:



El ion  $\text{Na}^+$  no se hidroliza ya que procede del  $\text{NaOH}$  (base fuerte).

El ion  $\text{SO}_4^{2-}$  no se hidroliza ya que procede del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ácido fuerte).

El pH del medio se debe a la disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sobrante. El  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , es un ácido fuerte, que en disolución acuosa se puede considerar que disocia totalmente de la siguiente forma:



De acuerdo con la ecuación anterior, la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  de la disolución resultante es:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,08 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{\text{L disolución}} \frac{2 \text{ mol H}_3\text{O}^+}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 0,16 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(0,16) = \mathbf{0,80}$$

d) Relacionando la disolución inicial de  $\text{NaOH}$  0,4 M con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

$$50 \text{ mL NaOH } 0,4 \text{ M} \frac{0,4 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mL NaOH } 0,4 \text{ M}} \frac{1 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ mmol NaOH}} = 10 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4$$

Como se neutraliza con disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M:

$$10 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4 \frac{1 \text{ mL H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ M}}{0,1 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4} = \mathbf{100 \text{ mL H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ M}}$$

8.11. ¿Qué volumen de una disolución de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  de  $\text{pH} = 14$  será necesario para preparar un litro de otra de  $\text{pH} = 12$  y cuántos mg de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  por litro tendrá esta última?

(Galicia 2003)

El  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  en disolución se disocia según la ecuación:



▪ Una disolución de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  de  $\text{pH} = 12$  tiene una  $[\text{OH}^-]$ :

$$\text{pH} = 12 \rightarrow \text{pOH} = 2 \quad \longrightarrow \quad [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-2} \text{ M}$$

Según la estequiometría, la concentración de la disolución de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  será la mitad que la de  $\text{OH}^-$ :

$$10^{-2} \frac{\text{mol OH}^-}{\text{L}} \frac{1 \text{ mol Ba}(\text{OH})_2}{2 \text{ mol OH}^-} = 5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol Ba}(\text{OH})_2}{\text{L}}$$

▪ Análogamente, una disolución de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  de  $\text{pH} = 14$  tiene una  $[\text{OH}^-]$ :

$$\text{pH} = 14 \rightarrow \text{pOH} = 0 \quad \longrightarrow \quad [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-0} = 1 \text{ M}$$

y la concentración de la disolución de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ :

$$1 \frac{\text{mol OH}^-}{\text{L}} \frac{1 \text{ mol Ba}(\text{OH})_2}{2 \text{ mol OH}^-} = 0,5 \frac{\text{mol Ba}(\text{OH})_2}{\text{L}}$$

▪ La masa de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  que contiene 1 L de disolución de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  de  $\text{pH} = 12$ , es decir,  $5 \cdot 10^{-3}$  M:

$$1 \text{ L Ba(OH)}_2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \frac{5 \cdot 10^{-3} \text{ mol Ba(OH)}_2}{1 \text{ L Ba(OH)}_2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}} \frac{171,3 \cdot 10^3 \text{ mg Ba(OH)}_2}{1 \text{ mol Ba(OH)}_2} = \mathbf{857 \text{ mg Ba(OH)}_2}$$

▪ Para preparar dicha disolución a partir de otra de pH = 14 se necesita:

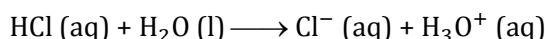
$$1 \text{ L Ba(OH)}_2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \frac{5 \cdot 10^{-3} \text{ mol Ba(OH)}_2}{1 \text{ L Ba(OH)}_2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}} \frac{10^3 \text{ mL Ba(OH)}_2 \cdot 0,5 \text{ M}}{0,5 \text{ mol Ba(OH)}_2} = \mathbf{10 \text{ mL Ba(OH)}_2 \cdot 0,5 \text{ M}}$$

8.12. Calcula el pH y el grado de disociación del ácido acético en una disolución que es simultáneamente 0,1 M en ácido acético y 0,05 M en ácido clorhídrico.

(Dato.  $K_a$  (ácido acético) =  $1,8 \cdot 10^{-5}$ )

(Asturias 2003)

El ácido clorhídrico (HCl) es un ácido fuerte que se encuentra completamente disociado en iones de acuerdo con la ecuación:



El ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), abreviadamente HAc, es un ácido débil que se disocia parcialmente según el equilibrio:



Como se trata de una disolución que contiene una mezcla de ambos ácidos con una concentración similar, se puede realizar la siguiente aproximación:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} \gg [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HAc}} \longrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} \approx [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{total}}$$

$$\text{pH} = -\log(0,05) = \mathbf{1,30}$$

Para calcular el grado de disociación del HAc se escribe la tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	HAc	Ac <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Cinicial	0,1	—	0,05
Ctransformado	x	—	—
Cformado	—	x	x
Cequilibrio	0,1 - x	x	0,05 + x

Sustituyendo en la expresión de  $K_a$ :

$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAc}]}$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x(0,05+x)}{(0,1-x)} \longrightarrow x = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

El grado de disociación del ácido HA es:

$$\alpha = \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{x}{c} \longrightarrow \alpha = \frac{3,6 \cdot 10^{-5}}{0,1} = 3,6 \cdot 10^{-4} \rightarrow \mathbf{0,036\%}$$

8.13. Escribe los procesos ácido-base resultantes al disolver en agua las siguientes especies:  $CN^-$ ,  $ClO^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $HCOOH$  y  $NH_3$ .

(Canarias 2004)

- El ion  $CN^-$  se hidroliza produciendo iones  $OH^-$  según la reacción:



- El ion  $ClO^-$  se hidroliza produciendo iones  $OH^-$  según la reacción:



- El ion  $NH_4^+$  se hidroliza produciendo iones  $H_3O^+$  según la reacción:



- El  $HCOOH$  se disocia parcialmente en agua produciendo iones  $H_3O^+$  según la reacción:



- El  $NH_3$  se disocia parcialmente en agua produciendo iones  $OH^-$  según la reacción:

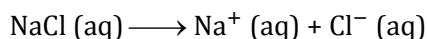


8.14. ¿Cuál o cuáles de las siguientes sales disueltas en agua pura originan una disolución ácida? Justifica la respuesta.

1)  $NaCl$  2)  $KCN$  3)  $NH_4NO_3$  4)  $KNO_3$

(Canarias 2004)

- 1) El **cloruro de sodio,  $NaCl$** , se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

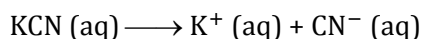


El ion  $Na^+$  no se hidroliza ya que procede del  $NaOH$  (base fuerte).

El ion  $Cl^-$  no se hidroliza ya que procede del  $HCl$  (ácido fuerte).

Los únicos  $H_3O^+$  y  $OH^-$  del medio los suministra el  $H_2O$ , por tanto, la disolución tiene carácter **NEUTRO**.

- 2) El **cianuro de potasio,  $KCN$** , se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:



El ion  $K^+$  no se hidroliza ya que procede del  $KOH$  (base fuerte).

El ion  $CN^-$  se hidroliza produciendo iones  $OH^-$  según la reacción:



El medio contiene iones  $OH^-$ , por tanto, la disolución tiene carácter **BÁSICO**.

- 3) El **nitrato de amonio,  $NH_4NO_3$** , se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:



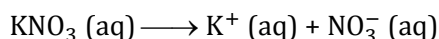
El ion  $NO_3^-$  no se hidroliza ya que procede del  $HNO_3$  (ácido fuerte).

El ion  $\text{NH}_4^+$  se hidroliza produciendo iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  según la reacción:



El medio contiene iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ , por tanto, la disolución tiene carácter **ÁCIDO**.

4) El **nitrato de potasio**,  $\text{KNO}_3$ , se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:



El ion  $\text{K}^+$  no se hidroliza ya que procede del KOH (base fuerte).

El ion  $\text{NO}_3^-$  no se hidroliza ya que procede del  $\text{HNO}_3$  (ácido fuerte).

Los únicos  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  del medio los suministra el  $\text{H}_2\text{O}$ , por tanto, la disolución tiene carácter **NEUTRO**.

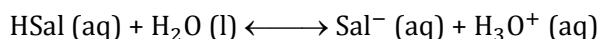
8.15. La aspirina se forma a partir del ácido salicílico,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}$ . Si la constante de ionización de dicho ácido es  $K_a = 1,1 \cdot 10^{-3}$ , calcula el pH y el grado de disociación de una disolución de ácido salicílico que se obtiene al disolver una tableta de aspirina que contiene 0,5 g de dicho ácido en 100 mL de agua.

(Canarias 2004)

Suponiendo que la disolución del sólido no hay variación apreciable de volumen, la concentración de la disolución es:

$$c = \frac{0,5 \text{ g C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}}{100 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}}{138 \text{ g C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 0,036 \text{ M}$$

El ácido salicílico, abreviadamente HSal, es un ácido débil que se disocia parcialmente según el equilibrio:



cuya constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[\text{Sal}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSal}]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[\text{Sal}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{y} \quad [\text{HSal}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

siendo  $c$  la concentración inicial de AcH. Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante queda:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

sustituyendo

$$1,1 \cdot 10^{-3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0,036 - [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \longrightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log (5,8 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{2,24}$$



El grado de disociación del ácido SalH es:

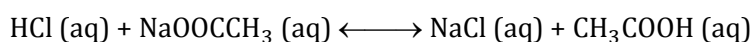
$$\alpha = \frac{[\text{Sal}^-]}{[\text{SalH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c} \longrightarrow \alpha = \frac{5,8 \cdot 10^{-3}}{0,036} = 0,16 \rightarrow \mathbf{16\%}$$

8.16. Calcular el pH que se obtiene al mezclar un litro de una disolución, exactamente 0,25 M de acetato sódico ( $\text{NaOOCCH}_3$ ) con un litro de disolución 0,1 M de ácido clorhídrico. Se considera que los volúmenes de ambas disoluciones son aditivos.

(Dato. La constante de disociación del ácido acético es  $K_a = 1,7 \cdot 10^{-5}$ )

(Galicia 2004)

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre HCl (ácido) y  $\text{NaOOCCH}_3$  (base) es:



Por comodidad se representa el ácido acético  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , por HAc, y el acetato de sodio  $\text{NaOOCCH}_3$ , por NaAc.

El número de moles de cada uno de los reactivos es:

$$1 \text{ L HCl } 0,1 \text{ M} \frac{0,1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L HCl } 0,1 \text{ M}} = 0,1 \text{ mol HCl}$$

$$1 \text{ L NaAc } 0,25 \text{ M} \frac{0,25 \text{ mol NaAc}}{1 \text{ L NaAc } 0,25 \text{ M}} = 0,25 \text{ mol NaAc}$$

Como la reacción es mol a mol y la cantidad de **HCl** es menor, éste el **reactivo limitante** que determina la cantidad de NaAc consumida y la de HAc formada:

$$0,1 \text{ mol HCl} \frac{1 \text{ mol NaAc}}{1 \text{ mol HCl}} = 0,1 \text{ mol NaAc}$$

$$0,25 \text{ mol NaAc (inicial)} - 0,10 \text{ mol NaAc (gastado)} = 0,15 \text{ mol NaAc (exceso)}$$

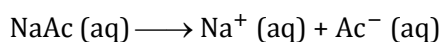
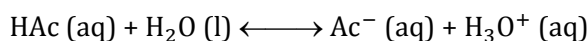
$$0,1 \text{ mol HCl} \frac{1 \text{ mol HAc}}{1 \text{ mol HCl}} = 0,1 \text{ mol HAc}$$

Se obtiene una mezcla de 2 L formada por 0,15 mol de NaAc (base) y 0,10 mol de HAc (ácido) que constituye una disolución reguladora ácida en la que las concentraciones de ambas especies son:

$$[\text{HAc}] = \frac{0,1 \text{ mol HAc}}{2 \text{ L disolución}} = 0,050 \text{ M}$$

$$[\text{NaAc}] = \frac{0,15 \text{ mol NaAc}}{2 \text{ L disolución}} = 0,075 \text{ M}$$

Las ecuaciones correspondientes a las reacciones de las sustancias en la disolución son:



Llamando  $C_a$  a la concentración inicial de la disolución de AcH y  $C_s$  a la concentración inicial de la disolución de NaAc, la tabla de concentraciones en el equilibrio es:

	AcH	Ac <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
C <sub>inicial</sub>	$C_a$	$C_s$	—
C <sub>transformado</sub>	x	—	—
C <sub>formado</sub>	—	x	x
C <sub>equilibrio</sub>	$C_a - x$	$C_s + x$	x

El HAc es un ácido débil que está poco disociado:

$$\left. \begin{array}{l} x \ll C_a \\ x \ll C_s \end{array} \right\} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} (C_a - x) \approx C_a \\ (C_s - x) \approx C_s \end{array} \right.$$

Teniendo en cuenta ambas aproximaciones, la expresión de la constante de equilibrio queda como:

$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AcH}]} \longrightarrow K_a = \frac{C_s}{C_a} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

sustituyendo

$$1,7 \cdot 10^{-5} = \frac{0,075}{0,050} [\text{H}_3\text{O}^+] \longrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,13 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(1,13 \cdot 10^{-5}) = \mathbf{4,95}$$

8.17. La morfina, un poderoso analgésico, es una base débil con un  $\text{p}K_b = 5,79$ . Representando la morfina por "Mor" y su ácido conjugado como "H-Mor" y sabiendo que la morfina es poco soluble en agua, pero el nitrato de morfina ( $\text{HMorNO}_3$ ) es una sal muy soluble, calcula:

- El pH de una disolución 2 M de nitrato de morfina.
- La concentración de morfina de la disolución anterior.

(Asturias 2004)

El nitrato de morfina se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:



El ion  $\text{NO}_3^-$  no se hidroliza ya que procede del  $\text{HNO}_3$  (ácido fuerte).

El ion  $\text{HMor}^+$  se hidroliza produciendo iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  según la reacción:



Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[\text{Mor}] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{HMor}^+] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

siendo c la concentración inicial de  $\text{HMorNO}_3$ .

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[\text{Mor}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HMor}^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

El valor de la constante de acidez (hidrólisis) del catión se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_{a(\text{HMor}^+)} = \frac{K_w}{K_{b(\text{Mor})}} \quad \xrightarrow{\text{logaritmos}} \quad \text{p}K_{a(\text{HMor}^+)} + \text{p}K_{b(\text{Mor})} = 14$$

$$\text{p}K_{a(\text{HMor}^+)} = (14 - 5,79) = 8,21 \quad \longrightarrow \quad K_{a(\text{HMor}^+)} = 6,2 \cdot 10^{-9}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \quad \text{se puede realizar la aproximación} \quad c - [\text{H}_3\text{O}^+] \cong c$$

con lo que la ecuación anterior queda como:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c} \quad \longrightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c}$$

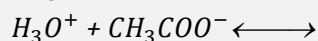
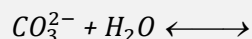
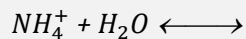
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{6,2 \cdot 10^{-9} \cdot 2} = 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(1,11 \cdot 10^{-4}) = 3,95$$

b) El valor de [Mor] de acuerdo con el equilibrio anterior es:

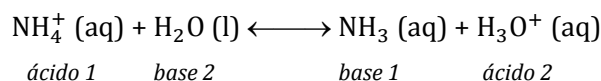
$$[\text{Mor}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

8.18. Completa las siguientes reacciones entre pares ácido-base conjugados de Brönsted-Lowry:

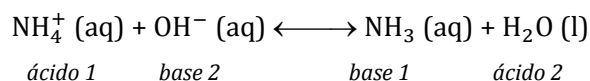


(Canarias 2005)

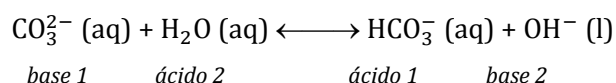
▪ El ion  $\text{NH}_4^+$  (ácido) reacciona con el  $\text{H}_2\text{O}$  (base) según la reacción:



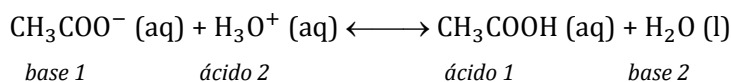
▪ El ion  $\text{NH}_4^+$  (ácido) reacciona con el ion  $\text{OH}^-$  según la reacción:



▪ El ion  $\text{CO}_3^{2-}$  (base) reacciona con el  $\text{H}_2\text{O}$  (ácido) según la reacción:



- El ion  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (base) reacciona con el  $\text{H}_3\text{O}^+$  (ácido) según la reacción:



8.19. Indica, razonando la respuesta, el carácter ácido, básico o neutro de las disoluciones acuosas de las siguientes sales:

- 1)  $\text{NH}_4\text{Cl}$       2)  $\text{NaNO}_3$       3)  $\text{KBr}$       4)  $\text{CH}_3\text{COOK}$

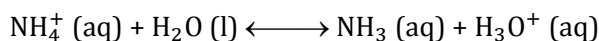
(Canarias 2005)

- 1) El **cloruro de amonio,  $\text{NH}_4\text{Cl}$** , se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:



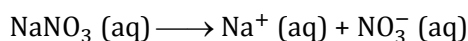
El ion  $\text{Cl}^-$  no se hidroliza ya que procede del  $\text{HCl}$  (ácido fuerte).

El ion  $\text{NH}_4^+$  se hidroliza produciendo iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  según la reacción:



El medio contiene iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ , por tanto, la disolución tiene carácter **ÁCIDO**.

- 2) El **nitrato de sodio,  $\text{NaNO}_3$** , se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

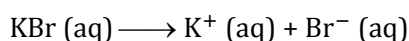


El ion  $\text{Na}^+$  no se hidroliza ya que procede del  $\text{NaOH}$  (base fuerte).

El ion  $\text{NO}_3^-$  no se hidroliza ya que procede del  $\text{HNO}_3$  (ácido fuerte).

Los únicos  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  del medio los suministra el  $\text{H}_2\text{O}$ , por tanto, la disolución tiene carácter **NEUTRO**.

- 3) El **bromuro de potasio,  $\text{KBr}$** , se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

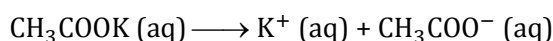


El ion  $\text{K}^+$  no se hidroliza ya que procede del  $\text{KOH}$  (base fuerte).

El ion  $\text{Br}^-$  no se hidroliza ya que procede del  $\text{HBr}$  (ácido fuerte).

Los únicos  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  del medio los suministra el  $\text{H}_2\text{O}$ , por tanto, la disolución tiene carácter **NEUTRO**.

- 4) El **acetato de potasio,  $\text{CH}_3\text{COOK}$** , se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:



El ion  $\text{K}^+$  no se hidroliza ya que procede del  $\text{KOH}$  (base fuerte).

El ion  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  se hidroliza produciendo iones  $\text{OH}^-$  según la reacción:

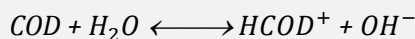


El medio contiene iones  $\text{OH}^-$ , por tanto, la disolución tiene carácter **BÁSICO**.

8.20. La codeína (COD) es un compuesto que se obtiene del opio y que se emplea para combatir la tos. Sabiendo que su  $K_b = 1,0 \cdot 10^{-6}$ , se pide:

a) ¿Es la codeína una base débil?

b) Calcula el pH y el grado de disociación de una disolución acuosa de una tableta de codeína cuya concentración es 0,02 M.



(Canarias 2005)

a) La codeína es una **base débil** ya que de acuerdo con la ecuación propuesta no se encuentra completamente disociada en iones. Por ese motivo presenta una constante de equilibrio (basicidad) menor que la unidad:

$$K_b = \frac{[\text{HCOD}^+][\text{OH}^-]}{[\text{COD}]} = 1,0 \cdot 10^{-6}$$

Esto que quiere decir, que en el equilibrio se encuentran presentes moléculas de codeína sin disociar (COD) en equilibrio con moléculas protonadas (HCOD<sup>+</sup>).

b) Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[\text{HCOD}^+] = [\text{OH}^-] \quad \text{y} \quad [\text{COD}] = c - [\text{OH}^-]$$

siendo c la concentración inicial de COD. Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante queda:

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \quad \text{se puede realizar la aproximación} \quad c - [\text{OH}^-] \approx c$$

con lo que la ecuación anterior queda como:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c} \quad \longrightarrow \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-6} \cdot 0,02} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(1,4 \cdot 10^{-4}) = 3,85 \quad \longrightarrow \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} \quad \longrightarrow \quad \text{pH} = \mathbf{10,15}$$

El grado de disociación de la base es:

$$\alpha = \frac{[\text{HCOD}^+]}{[\text{COD}]} = \frac{[\text{OH}^-]}{c} \quad \longrightarrow \quad \alpha = \frac{1,4 \cdot 10^{-4}}{0,02} = 0,007 \rightarrow \mathbf{0,7\%}$$

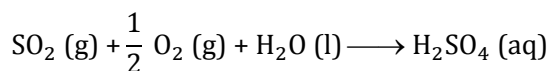
8.21. Una central térmica de producción de energía eléctrica libera 5 t de dióxido de azufre por hora a la atmósfera. En días húmedos, el SO<sub>2</sub> liberado reacciona con el oxígeno atmosférico y con el agua produciendo ácido sulfúrico.

A cierta distancia de la central térmica existe una laguna con un volumen de 5 hm<sup>3</sup>. Un 1% de todo el SO<sub>2</sub> producido durante un día precipita en forma de ácido sulfúrico sobre la laguna.

Hallar el pH de la laguna después de producirse la lluvia ácida. Debe suponerse el ácido sulfúrico está completamente disociado en el agua.

(Galicia 2005)

La ecuación de química correspondiente al proceso de formación de lluvia ácida es:



La cantidad de  $\text{SO}_2$  liberado en la combustión es:

$$24 \text{ h} \frac{5 \text{ t SO}_2}{\text{h}} \frac{10^6 \text{ g SO}_2}{1 \text{ t SO}_2} \frac{1 \text{ mol SO}_2}{64 \text{ g SO}_2} = 1,875 \cdot 10^6 \text{ mol SO}_2$$

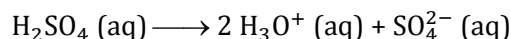
Relacionando  $\text{SO}_2$  con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (teniendo en cuenta la conversión del 1%):

$$1,875 \cdot 10^6 \text{ mol SO}_2 \frac{1 \text{ mol SO}_2 (\text{convertido})}{100 \text{ mol SO}_2 (\text{total})} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol SO}_2} = 1,875 \cdot 10^4 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

Al ser el volumen de agua contenida en la laguna mucho mayor que el volumen de ácido que cae en la misma, se supone que no se produce variación apreciable de volumen. Por lo tanto, la concentración molar de la disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  formada es:

$$\frac{1,875 \cdot 10^4 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{5 \text{ hm}^3} \frac{1 \text{ hm}^3}{10^9 \text{ L}} = 3,75 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Teniendo en cuenta que el ácido sulfúrico es un ácido fuerte que en la disolución se encuentra completamente disociado:



$$\frac{3,75 \cdot 10^{-6} \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{\text{L}} \frac{2 \text{ mol H}_3\text{O}^+}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log (7,5 \cdot 10^{-6}) = 5,125$$

8.22. Se prepara una disolución de ácido acético añadiendo agua hasta que el  $\text{pH} = 3,0$ . El volumen final de la disolución es 0,400 L. Calcula:

- La concentración molar del ácido en la disolución y la cantidad de ácido que contenía la misma.
- El grado de disociación. Escriba el equilibrio que tiene lugar.
- El volumen de disolución 1,00 M de hidróxido de sodio necesario para neutralizar totalmente la disolución.

(Dato.  $K_a$  (ácido acético) =  $1,8 \cdot 10^{-5}$ )

(Asturias 2005)

a-b) El ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), abreviadamente HAc, es un ácido débil que se disocia parcialmente según el equilibrio:



Si  $\text{pH} = 3,0$ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} \text{ M}$$

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	AcH	Ac <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
C <sub>inicial</sub>	c	—	—
C <sub>transformado</sub>	x	—	—
C <sub>formado</sub>	—	x	x
C <sub>equilibrio</sub>	c - x	x	x

Sustituyendo en la expresión de K<sub>a</sub>:

$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AcH}]} = \frac{x^2}{c-x}$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(10^{-3})^2}{c - 10^{-3}} \quad \longrightarrow \quad c = 5,66 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

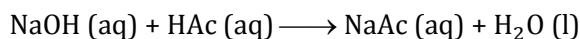
La masa de HAc disuelto es:

$$0,4 \text{ L disolución} \frac{5,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol HAc}}{1 \text{ L disolución}} \frac{60 \text{ g HAc}}{1 \text{ mol HAc}} = 1,36 \text{ g HAc}$$

El grado de disociación del ácido HA es:

$$\alpha = \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{x}{c} \quad \longrightarrow \quad \alpha = \frac{10^{-3}}{5,66 \cdot 10^{-2}} = 1,77 \cdot 10^{-2} \rightarrow 1,77\%$$

c) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y CH<sub>3</sub>COOH es:



Relacionando HAc con NaOH:

$$0,4 \text{ L HAc } 5,66 \cdot 10^{-2} \text{ M} \frac{5,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol HAc}}{1 \text{ L HAc } 5,66 \cdot 10^{-2} \text{ M}} = 2,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol HAc}$$

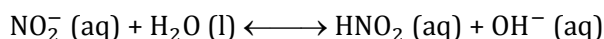
$$2,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol HAc} \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol HAc}} \frac{10^3 \text{ mL NaOH } 1 \text{ M}}{1 \text{ mol NaOH}} = 22,6 \text{ mL NaOH } 1 \text{ M}$$

8.23. Escribe una reacción química que explique por qué las siguientes especies en disolución acuosa dan lugar a una disolución básica.

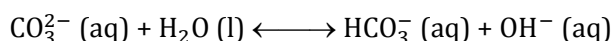
a) NO<sub>2</sub><sup>-</sup>      b) CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>      c) HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

(Canarias 2006)

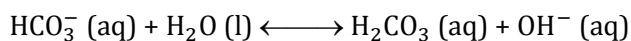
a) El ion NO<sub>2</sub><sup>-</sup> se hidroliza produciendo iones OH<sup>-</sup> según la reacción:



b) El ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> se hidroliza produciendo iones OH<sup>-</sup> según la reacción:



c) El ion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> es una especie anfótera que en medio ácido reacciona produciendo iones OH<sup>-</sup> según la reacción:



Los tres iones al hidrolizarse producen iones  $\text{OH}^-$ , por tanto, la disolución tiene carácter **BÁSICO**.

8.24. Ordena, de menor a mayor, el pH de las disoluciones acuosas de las siguientes sales:

1)  $\text{NH}_4\text{F}$       2)  $\text{NaCl}$       3)  $\text{NaClO}$

(Canarias 2006)

1) El **fluoruro de amonio,  $\text{NH}_4\text{F}$** , se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:



El ion  $\text{F}^-$  se hidroliza produciendo iones  $\text{OH}^-$  según la reacción:



El ion  $\text{NH}_4^+$  se hidroliza produciendo iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  según la reacción:



Para determinar el carácter ácido o básico de la disolución es necesario conocer el valor de las constantes de acidez y basicidad del HF y  $\text{NH}_3$  respectivamente. Éstas son:

$$K_{\text{a}}(\text{HF}) = 7,0 \cdot 10^{-4} \qquad K_{\text{b}}(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

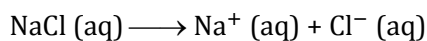
El valor de las constantes de basicidad y acidez (hidrólisis) de los respectivos conjugados,  $\text{F}^-$  y  $\text{NH}_4^+$ , son:

$$K_{\text{b}}(\text{F}^-) = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a}}(\text{HF})} \longrightarrow K_{\text{b}}(\text{F}^-) = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{7,0 \cdot 10^{-4}} = 1,4 \cdot 10^{-11}$$

$$K_{\text{a}}(\text{NH}_4^+) = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{b}}(\text{NH}_3)} \longrightarrow K_{\text{a}}(\text{NH}_4^+) = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,8 \cdot 10^{-10}$$

Como las concentraciones iniciales de ambas especies son idénticas, y  $K_{\text{a}}(\text{NH}_4^+) > K_{\text{b}}(\text{F}^-)$ , la disolución resultante tiene **carácter ácido** y su **pH < 7**.

2) El **cloruro de sodio,  $\text{NaCl}$** , se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

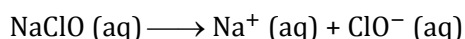


El ion  $\text{Na}^+$  no se hidroliza ya que procede del NaOH (base fuerte).

El ion  $\text{Cl}^-$  no se hidroliza ya que procede del HCl (ácido fuerte).

Los únicos  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  del medio los suministra el  $\text{H}_2\text{O}$ , por tanto, la disolución tiene carácter **NEUTRO**.

3) El **hipoclorito de sodio,  $\text{NaClO}$** , se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:



El ion  $\text{Na}^+$  no se hidroliza ya que procede del NaOH (base fuerte).

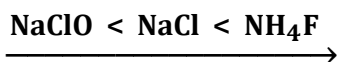


El ion  $\text{ClO}^-$  se hidroliza produciendo iones  $\text{OH}^-$  según la reacción:



El medio contiene iones  $\text{OH}^-$ , por tanto, la disolución tiene carácter **básico** y su **pH > 7**.

El orden creciente de acidez de las disoluciones es:



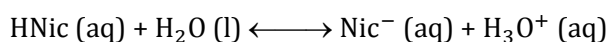
8.25. Otro nombre de la niacina es el ácido nicotínico,  $\text{HC}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}$ , ( $K_a = 1,4 \cdot 10^{-5}$ ), un miembro importante del grupo de la vitamina B. Calcula:

a) El grado de disociación de dicho ácido en una disolución que se prepara disolviendo 0,10 moles de ácido nicotínico, HNic, en agua hasta obtener medio litro de disolución.

b) El pH de la disolución.

(Canarias 2006)

a-b) El ácido nicotínico ( $\text{HC}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}$ ), abreviadamente HNic, es un ácido débil que se disocia parcialmente según el equilibrio:



La concentración de la disolución es:

$$c = \frac{0,10 \text{ mol HNic}}{0,5 \text{ L disolución}} = 0,2 \text{ M}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Nic}^-] \quad \text{y} \quad [\text{HNic}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

siendo c la concentración inicial de HNic. Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante queda:

$$K_a = \frac{[\text{Nic}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNic}]} = \frac{x^2}{c - x}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \quad \text{se puede realizar la aproximación} \quad c - [\text{H}_3\text{O}^+] \approx c$$

con lo que la ecuación anterior queda como:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c} \quad \longrightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1,4 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad \longrightarrow \quad \text{pH} = -\log(1,7 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{2,78}$$

El grado de disociación del ácido HNic es:

$$\alpha = \frac{[\text{Nic}^-]}{[\text{HNic}]} = \frac{x}{c} \quad \longrightarrow \quad \alpha = \frac{1,7 \cdot 10^{-3}}{0,2} = 8,5 \cdot 10^{-3} \rightarrow \mathbf{0,85\%}$$

8.26. Para defenderse, las hormigas utilizan dos medios; sus mandíbulas y la proyección de ácido fórmico (ácido metanoico). Cuando una hormiga se siente amenazada puede proyectar sobre su enemigo ácido fórmico a más de 30 cm.

a) En un matraz aforado de 100 mL se introduce una masa  $m$  de ácido fórmico, se añade agua destilada, se agita, se disuelve y se completa hasta el enrase. Se dispone entonces de una disolución cuya concentración molar vale 0,010 M. ¿Cuánto vale  $m$ ?

b) Escribe la fórmula de la base conjugada del ácido fórmico.

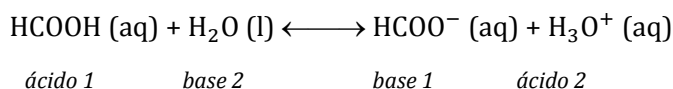
c) Calcula el valor de su constante de acidez sabiendo que el pH de la disolución preparada vale 2,92.

d) Explica si la molécula de ácido fórmico tiene un carbono quiral o asimétrico.

e) Si haces reaccionar 10 mL de la disolución acuosa preparada de ácido fórmico con 10 mL de disolución de hidróxido sódico 0,010 M ¿Cuánto vale la concentración molar de la sal sódica que se forma? ¿Cuánto vale el pH de la disolución resultante?

(Galicia 2006)

a-b) El ácido fórmico o metanoico (HCOOH), es un ácido débil que se disocia parcialmente según el equilibrio:



La base conjugada del HCOOH es **HCOO<sup>-</sup>**.

La masa de HCOOH disuelto es:

$$100 \text{ mL disolución} \frac{0,010 \text{ mol HCOOH}}{10^3 \text{ mL disolución}} \frac{46 \text{ g HCOOH}}{1 \text{ mol HCOOH}} = \mathbf{0,046 \text{ g HCOOH}}$$

c) Si pH = 2,92:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,92} \text{ M}$$

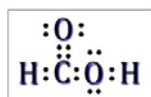
Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCOO}^-] \quad \text{y} \quad [\text{HCOOH}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

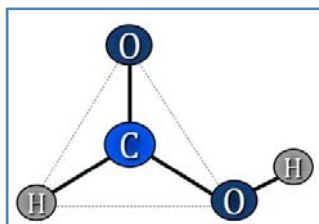
siendo  $c$  la concentración inicial de HCOOH. Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante se obtiene:

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} \longrightarrow K_a = \frac{(10^{-2,92})^2}{(0,010 - 10^{-2,92})} = \mathbf{1,6 \cdot 10^{-4}}$$

d) La estructura del Lewis del HCOOH es:

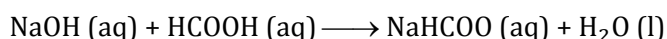


Según el modelo RPECV es una especie cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula  $AX_3$  a la que corresponde un número estérico  $(m+n) = 3$  por lo que su disposición y forma geométrica es TRIANGULAR PLANA.



Para que una sustancia sea quiral es preciso que posea cuatro sustituyentes diferentes unidos a un átomo de carbono, y en este caso sólo hay tres por lo que el **HCOOH no es quiral**.

e) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y HCOOH es:



El número de mmoles de cada uno de los reactivos es:

$$10 \text{ mL HCOOH } 0,010 \text{ M} \frac{0,010 \text{ mmol HCOOH}}{1 \text{ mL HCOOH } 0,010 \text{ M}} = 0,1 \text{ mmol HCOOH}$$

$$10 \text{ mL NaOH } 0,010 \text{ M} \frac{0,010 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mL NaOH } 0,010 \text{ M}} = 0,1 \text{ mmol NaOH}$$

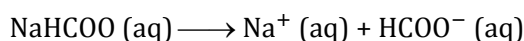
Como la reacción es mol a mol, se tienen cantidades estequiométricas, es decir, ambos reactivos se consumen completamente y la cantidad de NaHCOO formada es:

$$0,1 \text{ mmol HCOOH} \frac{1 \text{ mol NaHCOO}}{1 \text{ mol HCOOH}} = 0,1 \text{ mol NaHCOO}$$

Considerando volúmenes aditivos, la concentración de la disolución de NaHCOO es:

$$c = \frac{0,1 \text{ mmol NaHCOO}}{(10+10) \text{ mL disolución}} = 0,005 \text{ M}$$

El formiato de sodio (NaHCOO) se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:



El ion  $\text{Na}^+$  no se hidroliza ya que procede del NaOH (base fuerte).

El ion  $\text{HCOO}^-$  se hidroliza produciendo iones  $\text{OH}^-$  según la reacción:



Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[\text{HCOOH}] = [\text{OH}^-] = x \qquad [\text{HCOO}^-] = c - [\text{OH}^-] = c - x$$

siendo  $c$  la concentración inicial de NaHCOO.

La expresión de la constante queda como:

$$K_b = \frac{[\text{HCOOH}] [\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]} = \frac{x^2}{c - x}$$

El valor de la constante de basicidad (hidrólisis) del formiato se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_b(\text{HCOO}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{HCOOH})} \longrightarrow K_b(\text{HCOO}^-) = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,6 \cdot 10^{-4}} = 6,3 \cdot 10^{-11}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \quad \text{se puede realizar la aproximación} \quad c - [\text{OH}^-] \approx c$$

con lo que la ecuación anterior queda como:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c} \longrightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{6,3 \cdot 10^{-11} \cdot 0,005} = 5,6 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(5,6 \cdot 10^{-7}) = 6,25 \longrightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 6,25 = 7,75$$

8.27. Se disuelven 3 g de ácido acético en 500 mL de agua obteniéndose una disolución cuyo pH = 2,87. Calcula:

a) La concentración de cada especie en el equilibrio.

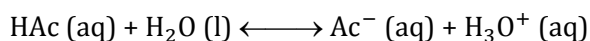
b) La constante de disociación del ácido acético.

c) El porcentaje de ácido acético ionizado.

d) El volumen de disolución de hidróxido de sodio  $10^{-3} \text{ M}$  necesario para neutralizar 20 mL de la disolución anterior.

(Asturias 2006)

a) El ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), abreviadamente HAc, es un ácido débil que se disocia parcialmente según el equilibrio:



Suponiendo que la adición de HAc al agua no produce variación de volumen, la concentración de la disolución es:

$$c = \frac{3 \text{ g AcH}}{0,5 \text{ L disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HAc}}{60 \text{ g HAc}} = 0,1 \text{ M}$$

Si  $\text{pH} = 2,87$ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,87} \text{ M} \longrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Ac}^-] = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{HAc}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+] \longrightarrow [\text{HAc}] = (0,1 - 1,35 \cdot 10^{-3}) \text{ M} = 9,87 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

siendo  $c$  la concentración inicial de HAc.

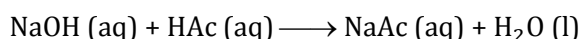
b) Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante queda:

$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AcH}]} \longrightarrow K_a = \frac{(1,35 \cdot 10^{-3})^2}{9,87 \cdot 10^{-2}} = \mathbf{1,84 \cdot 10^{-5}}$$

c) El grado de disociación del ácido AcH es:

$$\alpha = \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{AcH}]} = \frac{x}{c} \longrightarrow \alpha = \frac{1,35 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 1,35 \cdot 10^{-2} \rightarrow \mathbf{1,35\%}$$

d) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y HAc es:



Relacionando HAc con NaOH:

$$20 \text{ mL HAc } 0,1 \text{ M} \frac{0,1 \text{ mmol HAc}}{1 \text{ mL HAc } 0,1 \text{ M}} = 2 \text{ mmol HAc}$$

$$2 \text{ mmol HAc} \frac{1 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mmol HAc}} \frac{1 \text{ mL NaOH } 10^{-3} \text{ M}}{10^{-3} \text{ mmol NaOH}} = \mathbf{2000 \text{ mL NaOH } 10^{-3} \text{ M}}$$

8.28. Responde, razonando la respuesta, a las siguientes cuestiones:

a) El ion bicarbonato,  $\text{HCO}_3^-$ , puede tener comportamiento anfótero.

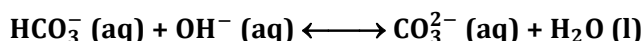
b) Un zumo de naranja tiene  $\text{pH} = 3,2$ . ¿Cuál es la concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ ? ¿Y la de iones  $\text{OH}^-$ ?

c) Al disolver una sal en agua ¿se puede tener un pH básico?

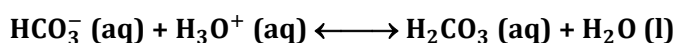
(Canarias 2007)

a) Una sustancia es anfótera cuando es capaz de actuar tanto como ácido o como base. El ion bicarbonato,  $\text{HCO}_3^-$ , es un ejemplo típico de **anfótero**.

▪ Frente a una base cede protones y el  $\text{HCO}_3^-$  se comporta como **ácido**:



▪ Frente a un ácido capta protones y el  $\text{HCO}_3^-$  se comporta como **base**:



b) Si  $\text{pH} = 3,2$ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,2} \text{ M} \longrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

El producto iónico del agua proporciona la relación entre  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  y  $[\text{OH}^-]$  en cualquier disolución acuosa:

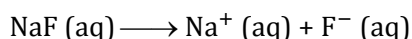
$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

De aquí se puede calcular el valor de  $[\text{OH}^-]$  de la disolución:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \longrightarrow [\text{OH}^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{6,3 \cdot 10^{-4}} = \mathbf{1,6 \cdot 10^{-11} \text{ M}}$$

c) Para que la disolución de una sal en agua tenga un pH básico es necesario que la sal proceda de una base fuerte y de un ácido débil, como por ejemplo, NaF.

La disolución del NaF en agua produce la ionización de la sal:



El ion  $\text{Na}^+$  no se hidroliza ya que procede del NaOH (base fuerte).

El **ion  $\text{F}^-$**  se hidroliza produciendo iones  $\text{OH}^-$  según la reacción:



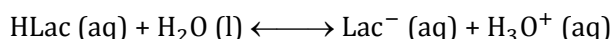
El medio contiene iones  $\text{OH}^-$ , por tanto, la disolución tiene carácter **básico** y su **pH > 7**.

8.29. La realización de un ejercicio físico da lugar a la formación de ácido láctico (HLac) en los músculos ¿Cuál sería el pH del fluido muscular cuando la concentración de ácido láctico es de  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ?

(Dato.  $K_a \text{ (HLac)} = 8,4 \cdot 10^{-4}$ )

(Canarias 2007)

El ácido láctico (HLac) se encuentra parcialmente ionizado de acuerdo con la ecuación:



Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Lac}^-] \quad \text{y} \quad [\text{HLac}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

siendo  $c$  la concentración inicial de HLac. Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante queda:

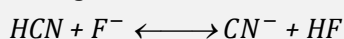
$$K_a = \frac{[\text{Lac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HLac}]} = \frac{x^2}{c - x}$$

sustituyendo:

$$8,4 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{1,0 \cdot 10^{-3} - x} \quad \longrightarrow \quad x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(5,9 \cdot 10^{-4}) = \mathbf{3,23}$$

8.30. A partir de los valores de  $K_a$  que se indican, razona en qué sentido se desplazaría el equilibrio siguiente:



(Datos.  $K_a \text{ (HF)} = 6,8 \cdot 10^{-4}$  y  $K_a \text{ (HCN)} = 4,9 \cdot 10^{-10}$ )

(Canarias 2007)

Para poder determinar en qué sentido se desplaza la reacción se ha de tener en cuenta los valores de las constantes ácidas de cada uno de los ácidos implicados en el equilibrio. Comparando dichas constantes:

$$\frac{K_a(\text{HF})}{K_a(\text{HCN})} = \frac{6,8 \cdot 10^{-4}}{4,9 \cdot 10^{-10}} = 1,4 \cdot 10^6$$

Esto quiere decir que el ácido fluorhídrico, HF, es un ácido mucho más fuerte que el ácido cianhídrico, HCN. El HF tiene mayor tendencia que el HCN para ceder un protón. Por tanto, el equilibrio propuesto se encuentra desplazado hacia la **izquierda**.

8.31. Se tiene una disolución que contiene 2,45 g de la sal NaCN en 500 mL de agua. Calcula:

a) El pH de la disolución.

b) El porcentaje de sal hidrolizada.

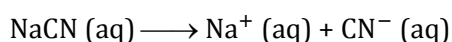
(Dato.  $K_b(\text{CN}^-) = 2,04 \cdot 10^{-5}$ )

(Canarias 2007)

a) Suponiendo que la adición de NaCN al agua no produce variación de volumen, la concentración de la disolución es:

$$c = \frac{2,45 \text{ g NaCN}}{0,5 \text{ L disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaCN}}{49 \text{ g NaCN}} = 0,1 \text{ M}$$

El cianuro de sodio (NaCN) se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:



El ion  $\text{Na}^+$  no se hidroliza ya que procede del NaOH (base fuerte).

El ion  $\text{CN}^-$  se hidroliza produciendo iones  $\text{OH}^-$  según la reacción:



Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[\text{HCN}] = [\text{OH}^-] = x \qquad [\text{CN}^-] = c - [\text{OH}^-] = c - x$$

siendo  $c$  la concentración inicial de NaCN.

La expresión de la constante queda como:

$$K_b = \frac{[\text{HCN}] [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

El valor de la constante de basicidad (hidrólisis) del cianuro se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_b(\text{CN}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{HCN})} \longrightarrow K_b(\text{CN}^-) = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{2,04 \cdot 10^{-5}} = 4,9 \cdot 10^{-10}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \quad \text{se puede realizar la aproximación} \quad c - [\text{OH}^-] \approx c$$

con lo que la ecuación anterior queda como:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c} \longrightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{4,9 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 7,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(7,0 \cdot 10^{-6}) = 5,15 \longrightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,15 = \mathbf{8,85}$$

b) El grado de hidrólisis del cianuro es:

$$\alpha = \frac{[\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} = \frac{x}{c} \longrightarrow \alpha = \frac{7,0 \cdot 10^{-6}}{0,1} = 7,0 \cdot 10^{-5} \rightarrow 7,0 \cdot 10^{-3} \%$$

8.32. El azul de bromotimol es un indicador ácido-base. Cuando en la disolución hay un 90,9%, o más, de la forma molecular no ionizada, la disolución es claramente de color amarillo. En cambio, es suficiente la presencia de un 80,0% de la forma ionizada para que la disolución sea claramente de color azul.

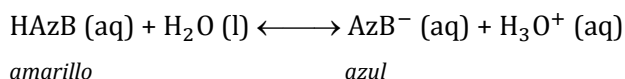
a) Determine el intervalo de pH para el viraje del color del indicador.

b) Si se mezclan 20 mL de ácido clorhídrico 0,03 M con 50 mL de hidróxido sódico 0,01 M y se le añaden unas gotas del indicador azul de bromotimol, indique razonadamente cuál será el color de la disolución.

(Dato. La constante de acidez del azul de bromotimol es, a 25°C,  $K_a = 1,0 \cdot 10^{-7}$ )

(Galicia 2007)

a) El azul de bromotimol es un ácido débil. Sea HAzB su forma no ionizada y  $\text{AzB}^-$  su base conjugada. Al disolver azul de bromotimol en agua se produce el siguiente equilibrio químico de disociación del ácido:



En el equilibrio se cumple:

$$K_a = \frac{[\text{AzB}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAzB}]} \longrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HAzB}]}{[\text{AzB}^-]}$$

Cuando en la disolución hay un 90,9% de forma molecular, ABH, naturalmente habrá un 9,1% de forma ionizada,  $\text{AzB}^-$ , y la disolución presentará un color amarillo. La concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  en esta situación será:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} \frac{90,9}{9,1} = 9,99 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(9,99 \cdot 10^{-7}) = \mathbf{6,0}$$

Por el contrario, cuando en la disolución hay un 80,0% de forma ionizada del indicador,  $\text{AzB}^-$ , habrá un 20,0% de forma no ionizada, ABH, predominando el color azul en la disolución. La concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  será:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} \frac{20,0}{80,0} = 2,50 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

y el pH: será:



$$\text{pH} = -\log(2,50 \cdot 10^{-8}) = 6,0$$

El indicador azul de bromotimol cambia de color en el intervalo de pH comprendido entre los valores 6,0 y 7,6:

$$6,0 \leq \text{pH} \leq 7,6$$

b) Esto se corresponde con una reacción de neutralización de un ácido fuerte (HCl) con una base fuerte (NaOH), por lo que si la disolución presenta color, en las condiciones de mezcla del enunciado, será debido a la especie que se encuentra en exceso en el medio, de acuerdo con el equilibrio escrito en el apartado a). Así pues, el número de moles de HCl y de NaOH que se mezclan será:

$$20 \text{ mL HCl } 0,03 \text{ M} \frac{0,03 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mL HCl } 0,03 \text{ M}} = 0,6 \text{ mmol HCl}$$

$$50 \text{ mL NaOH } 0,01 \text{ M} \frac{0,01 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mL NaOH } 0,01 \text{ M}} = 0,5 \text{ mmol NaOH}$$

Teniendo en cuenta que la reacción es 1:1, habrá 0,1 mmol de HCl en exceso; por consiguiente hay un exceso de ácido y la disolución presentará un color **azul**.

8.33. Se tiene amoníaco del 25% de riqueza y densidad 0,91 g/mL. Calcula:

a) El volumen del mismo para preparar 1 L de disolución 0,2 M.

b) El pH de esta nueva disolución.

c) El pH de una disolución preparada con 0,5 g de cloruro de amonio y 250 mL de una disolución de amoníaco 0,01 M.

(Dato.  $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ )

(Asturias 2007)

a) Para preparar 1 L de  $\text{NH}_3$  0,2 M:

$$1 \text{ L } \text{NH}_3 \text{ } 0,2 \text{ M} \frac{0,2 \text{ mol } \text{NH}_3}{1 \text{ L } \text{NH}_3 \text{ } 0,2 \text{ M}} \frac{17 \text{ g } \text{NH}_3}{1 \text{ mol } \text{NH}_3} = 3,4 \text{ g } \text{NH}_3$$

Como se dispone de disolución comercial de riqueza 25%:

$$3,4 \text{ g } \text{NH}_3 \frac{100 \text{ g } \text{NH}_3 \text{ } 25\%}{25 \text{ g } \text{NH}_3} \frac{1 \text{ mL } \text{NH}_3 \text{ } 25\%}{0,91 \text{ g } \text{NH}_3 \text{ } 25\%} = 15 \text{ mL } \text{NH}_3$$

b) La ecuación química correspondiente a la ionización del  $\text{NH}_3$  en disolución acuosa es:



Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = x \qquad [\text{NH}_3] = c - [\text{OH}^-] = c - x$$

siendo  $c$  la concentración inicial de  $\text{NH}_3$ .

La expresión de la constante queda como:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \quad \text{se puede realizar la aproximación} \quad c - [\text{OH}^-] \approx c$$

con lo que la ecuación anterior queda como:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c} \quad \longrightarrow \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad \longrightarrow \quad \text{pOH} = -\log(1,9 \cdot 10^{-3}) = 2,72$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,72 = \mathbf{11,28}$$

c) El equilibrio correspondiente a una disolución reguladora formada por  $\text{NH}_3$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  es:



La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad \longrightarrow \quad [\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Tomando logaritmos y multiplicando por -1 se obtiene la ecuación de *Henderson-Hasselbach* que permite calcular el pH de una disolución reguladora:

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \quad \longrightarrow \quad \text{pH} = 14 - \text{p}K_b - \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

$$K_b (\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad \longrightarrow \quad \text{p}K_b (\text{NH}_3) = 4,74$$

La concentración de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  suponiendo que al disolverlo en la disolución de  $\text{NH}_3$  no hay variación de volumen es:

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{0,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}}{0,25 \text{ L disolución}} \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}}{53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}} = 0,037 \text{ M}$$

Sustituyendo en la expresión de *Henderson*:

$$\text{pH} = 14 - 4,74 - \log \frac{0,037}{0,01} = \mathbf{8,69}$$

8.34. Cuando 3,10 g de una muestra de nitrito de sodio se calientan con un exceso de cloruro de amonio, el volumen de nitrógeno recogido sobre agua a 22°C es de 567,3 cm<sup>3</sup> medidos a 741 Torr. Se pide:

a) Ajustar la reacción que tiene lugar.

b) Determinar el volumen que ocuparía el nitrógeno recogido, una vez seco, en condiciones normales.

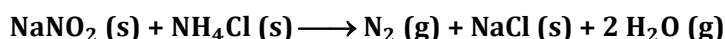
c) Calcular la riqueza de la muestra de nitrito de sodio calentada.

d) Si el exceso de cloruro de amonio que fue de 4,7 g se lleva a 250 mL de agua pura, indicar el pH de la disolución resultante.

(Datos. Presión de vapor del agua a 22°C = 20,5 Torr;  $K_b$  (hidróxido de amonio) =  $1,8 \cdot 10^{-5}$ )

(Asturias 2007)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre  $\text{NaNO}_2$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  es:



b) El volumen que ocupa el  $\text{N}_2$  (g) seco en condiciones normales es:

$$\frac{(741-20,5) \text{ Torr} \cdot 567,3 \text{ cm}^3}{(22+273) \text{ K}} = \frac{760 \text{ Torr} \cdot V}{273 \text{ K}} \longrightarrow V = 497,7 \text{ cm}^3$$

c) Relacionando  $\text{N}_2$  con  $\text{NaNO}_2$ :

$$567,3 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 \frac{1 \text{ mol N}_2}{22400 \text{ cm}^3 \text{ N}_2} \frac{1 \text{ mol NaNO}_2}{1 \text{ mol N}_2} \frac{69 \text{ g NaNO}_2}{1 \text{ mol NaNO}_2} = 1,53 \text{ g NaNO}_2$$

La riqueza de la muestra es:

$$\frac{1,53 \text{ g NaNO}_2}{3,10 \text{ g muestra}} 100 = 49,5\% \text{ NaNO}_2$$

d) La concentración molar de la disolución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  obtenida es:

$$c = \frac{4,7 \text{ g NH}_4\text{Cl}}{250 \text{ mL disolución}} \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}}{53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}} \frac{10^3 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 0,35 \text{ M}$$

El cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:



El ion  $\text{Cl}^-$  no se hidroliza ya que procede del  $\text{HCl}$  (ácido fuerte).

El ion  $\text{NH}_4^+$  se hidroliza produciendo iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  según la reacción:



Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x \qquad [\text{NH}_4^+] = c - [\text{H}_3\text{O}^+] = c - x$$

siendo  $c$  la concentración inicial de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

La constante de acidez del amonio es:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{x^2}{c - x}$$

El valor de la constante de acidez (hidrólisis) del amonio se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_a (\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b (\text{NH}_3)} \longrightarrow K_a (\text{NH}_4^+) = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,8 \cdot 10^{-10}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \quad \text{se puede realizar la aproximación} \quad c - [\text{H}_3\text{O}^+] \cong c$$

con lo que la ecuación anterior queda como:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c} \longrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{5,8 \cdot 10^{-10} \cdot 0,35} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log (1,4 \cdot 10^{-5}) = \mathbf{4,86}$$

8.35. *Discute, razonadamente, las siguientes afirmaciones:*

a) *Si se añade agua destilada a una disolución de pH = 4, aumenta la concentración de protones.*

b) *Si se añade cloruro de amonio (NH<sub>4</sub>Cl) a una disolución de pH = 7, disminuye el pH.*

(Canarias 2008) (Canarias 2011)

a) **Falso.** Al añadir agua a la disolución disminuye su concentración y, por tanto, también disminuye [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>].

b) **Verdadero.** El cloruro de amonio (NH<sub>4</sub>Cl) se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:



El ion Cl<sup>-</sup> no se hidroliza ya que procede del HCl (ácido fuerte).

El ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> se hidroliza produciendo iones H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> según la reacción:



Como se observa, aumenta [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] por lo que el pH disminuye.

8.36. *Señala si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones justificando las respuestas*

*Cuando a una disolución de amoníaco (NH<sub>3</sub>) se le añade cloruro de amonio (NH<sub>4</sub>Cl):*

a) *Aumenta el grado de disociación del amoníaco.*

b) *El pH disminuye.*

(Canarias 2008)

La ecuación química correspondiente a la ionización del NH<sub>3</sub> es:



La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Si a la disolución de NH<sub>3</sub> se le añade cloruro de amonio (NH<sub>4</sub>Cl) se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:



de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consume el NH<sub>4</sub><sup>+</sup> añadido, es decir, que este reaccione con los iones OH<sup>-</sup> y que se forme NH<sub>3</sub>, por tanto, al alcanzarse de nuevo el equilibrio se observa que:

$$\left. \begin{array}{l} \text{disminuye } [\text{OH}^-] \\ \text{aumenta } [\text{NH}_3] \end{array} \right\} \longrightarrow \text{equilibrio desplazado hacia la } \mathbf{izquierda}$$

a) **Falso**. El equilibrio se ha desplazado hacia la formación de  $\text{NH}_3$  por lo que el grado de disociación de este disminuye.

b) **Verdadero**. El valor de  $[\text{OH}^-]$  disminuye y según la relación,  $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ , el valor de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  aumenta, y como  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ , el pH de la disolución disminuye.

8.37. Se disuelven 6,8 g de amoníaco en la cantidad de agua necesaria para obtener 500 mL de disolución. Calcula:

a) El pH de la disolución.

b) El volumen de ácido sulfúrico 0,10 M que se necesitará para neutralizar 20 mL de la disolución anterior.

(Dato.  $K_b$  (amoníaco) =  $1,8 \cdot 10^{-5}$ )

(Canarias 2008)

a) La concentración inicial de la disolución es:

$$c = \frac{6,8 \text{ g NH}_3}{500 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17 \text{ g NH}_3} \cdot \frac{10^3 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 0,8 \text{ M}$$

La ecuación química correspondiente a la ionización del  $\text{NH}_3$  en disolución acuosa es:



Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = x \quad [\text{NH}_3] = c - [\text{OH}^-] = c - x$$

siendo  $c$  la concentración inicial de  $\text{NH}_3$ .

La expresión de la constante queda como:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \quad \text{se puede realizar la aproximación} \quad c - [\text{OH}^-] \approx c$$

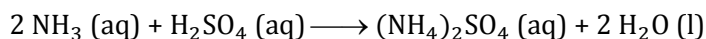
con lo que la ecuación anterior queda como:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c} \longrightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,8} = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log (3,8 \cdot 10^{-3}) = 2,42 \longrightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,42 = \mathbf{11,58}$$

b) La ecuación química correspondiente a la reacción de neutralización entre  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es:



El número de mmoles de  $\text{NH}_3$  a neutralizar es:

$$20 \text{ mL NH}_3 \ 0,8 \text{ M} \frac{0,8 \text{ mmol NH}_3}{1 \text{ mL NH}_3 \ 0,8 \text{ M}} = 16 \text{ mmol NH}_3$$

Relacionando  $\text{NH}_3$  con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

$$16 \text{ mmol NH}_3 \frac{1 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ mmol NH}_3} \frac{1 \text{ mL H}_2\text{SO}_4 \ 0,10 \text{ M}}{0,10 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4 \ 0,8 \text{ M}} = \mathbf{80 \text{ mL H}_2\text{SO}_4 \ 0,10 \text{ M}}$$

8.38. Sea un aminoácido,  $\text{NH}_2\text{-CHR-CO}_2\text{H}$ , cuyos valores de  $pK_a$ , para las funciones ácida y básica son  $pK_1 = 5$  y  $pK_2 = 8$ , respectivamente. Teniendo en cuenta que la expresión matemática, que relaciona el pH de una disolución acuosa de un aminoácido en agua con los valores de  $pK_a$  de las funciones ácida y básica, es:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2)$$

a) En una disolución acuosa de este aminoácido, de concentración  $10^{-1} \text{ M}$ , ¿cuáles son los diversos iones presentes? Escribir los equilibrios (1) e (2), cuyas constantes de equilibrio son  $K_1$  y  $K_2$ . Calcúlese la concentración de dichos iones.

b) Si a la disolución precedente se le añade una disolución de ácido clorhídrico, HCl de concentración  $C$ , ¿qué ocurrirá con los equilibrios (1) y (2)? ¿Cuál será el ion del aminoácido que se encontrará en menor concentración?

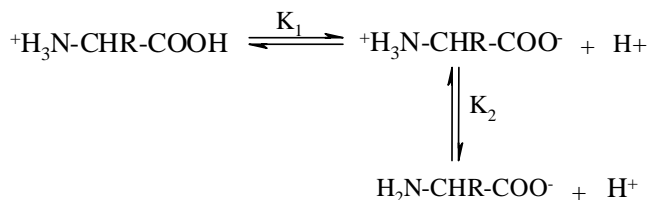
(Galicia 2008)

a) Las características de los aminoácidos están determinadas por la presencia en su estructura de un grupo amino y de un grupo carboxilo libres, lo que les confiere carácter anfótero.

Este carácter anfótero hace que al disolverse la molécula de aminoácido se establezca un proceso tautomérico cuya constante es del orden de  $10^5$ – $10^6$ , lo que indica que en disolución esté favorecido un ion dipolar frente a la especie neutra.

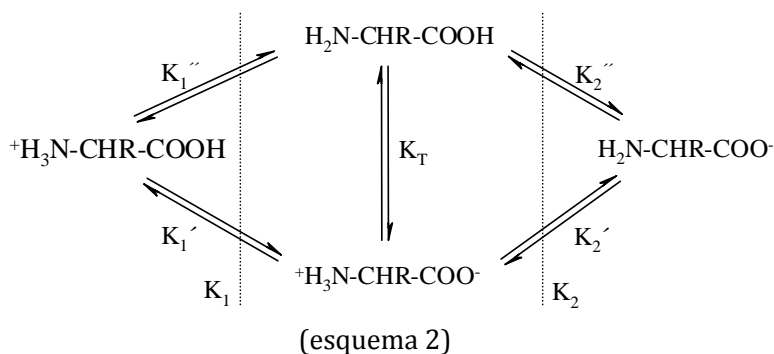


Debido a los grupos funcionales presentes en la molécula se establecen dos equilibrios ácido-base consecutivos:

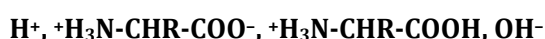


(esquema 1)

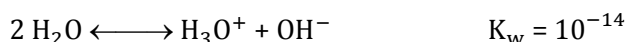
Un esquema más completo sería:



Por consiguiente, los iones presentes en el medio serían:



Además de los dos equilibrios anteriores correspondientes al aminoácido, es necesario tener en cuenta el equilibrio de disociación del agua:



Para calcular  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  y  $[\text{OH}^-]$ , bastará con tener en cuenta la expresión para el pH dada en el enunciado, los valores de  $\text{p}K_1$  y  $\text{p}K_2$ , y además será necesario tener en cuenta la constante del equilibrio de disociación del agua:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_1 + \text{p}K_2) \quad \longrightarrow \quad \text{pH} = \frac{1}{2} (5 + 8) = 6,5$$

de donde se obtiene que

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad \longrightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-6,5} = \mathbf{3,16 \cdot 10^{-7} \text{ M}}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \longrightarrow \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{3,16 \cdot 10^{-7}} = \mathbf{3,16 \cdot 10^{-8} \text{ M}}$$

Para calcular la concentración de cada uno de los dos iones presentes es necesario utilizar cada una de las expresiones correspondientes a los equilibrios anteriores (esquema 1):

$$K_1 = \frac{[+NH_3-CHR-COO^-][H^+]}{[+NH_3-CHR-COOH]} \quad \text{se obtiene} \quad \frac{K_1}{[H^+]} = \frac{[+NH_3-CHR-COO^-]}{[+NH_3-CHR-COOH]} \quad \text{(I)}$$

$$K_2 = \frac{[NH_2-CHR-COO^-][H^+]}{[+NH_3-CHR-COO^-]} \quad \text{se obtiene} \quad \frac{K_2}{[H^+]} = \frac{[NH_2-CHR-COO^-]}{[+NH_3-CHR-COO^-]} \quad \text{(II)}$$

De esta forma se llega a una relación entre las especies iónicas de los aminoácidos, para obtener la concentración de cada una de ellas será necesario realizar un balance de materia de los aminoácidos, teniendo en cuenta los equilibrios anteriores:

$$[NH_2-CHR-COOH]_t = [NH_2-CHR-COO^-] + [+NH_3-CHR-COO^-] + [+NH_3-CHR-COOH] \quad \text{(III)}$$

La concentración de las especies  $\text{H}_2\text{N-CHR-COO}^-$  y  $+H_3N-CHR-COOH$  se despeja de las expresiones de  $K_2$  e  $K_1$  respectivamente y se sustituyen en la ecuación (III), obteniendo de esta forma:

$$[\text{NH}_2\text{-CHR-COOH}]_t = \frac{K_2}{[\text{H}^+]} [\text{+NH}_3\text{-CHR-COO}^-] + [\text{+NH}_3\text{-CHR-COO}^-] + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} [\text{+NH}_3\text{-CHR-COO}^-]$$

se obtiene

$$[\text{NH}_2\text{-CHR-COOH}]_t = [\text{+NH}_3\text{-CHR-COO}^-] \left( \frac{K_2}{[\text{H}^+]} + 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} \right)$$

de donde

$$[\text{+NH}_3\text{-CHR-COO}^-] = [\text{NH}_2\text{-CHR-COOH}]_t \left( \frac{K_1 [\text{H}^+]}{K_1 K_2 + K_1 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2} \right)$$

sustituyendo

$$[\text{+NH}_3\text{-CHR-COO}^-] = 0,1 \frac{(10^{-5} \cdot 10^{-6,5})}{(10^{-5} \cdot 10^{-8}) + (10^{-5} \cdot 10^{-6,5}) + (10^{-6,5})^2} = 0,094 \text{ M}$$

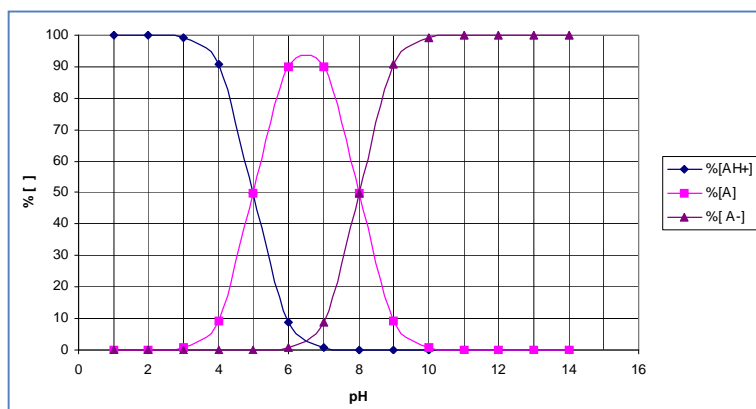
De la ecuación (I) se obtiene:

$$[\text{+NH}_3\text{-CHR-COOH}] = \frac{[\text{H}^+]}{K_1} [\text{+NH}_3\text{-CHR-COO}^-] = \frac{10^{-6,5}}{10^{-5}} 0,094 = 2,97 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

De la ecuación (II) se obtiene:

$$[\text{NH}_2\text{-CHR-COO}^-] = \frac{K_2}{[\text{H}^+]} [\text{+NH}_3\text{-CHR-COO}^-] = \frac{10^{-8}}{10^{-6,5}} 0,094 = 2,97 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

b) Tal como se indica en el apartado a), en el esquema 1, la adición de HCl hace que el equilibrio se desplace hacia la formación de la especie iónica:  $\text{+H}_3\text{N-CHR-COOH}$  y, por tanto el ion del aminoácido que se encontrará en menor concentración será la especie  $\text{H}_2\text{N-CHR-COO}^-$ .



8.39. En un laboratorio se tienen dos matraces, uno conteniendo 15 mL de HCl cuya concentración es 0,05 M y el otro 15 mL de ácido etanoico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) de concentración 0,05 M. Calcula:

a) El pH de cada una de las dos disoluciones.

b) El volumen de agua que debe añadirse a la disolución más ácida para que el pH de las dos sea el mismo.

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

(Canarias 2008) (Canarias 2011)

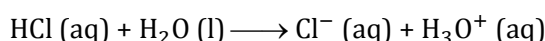


a) Se trata de dos disoluciones ácidas:

- HCl (ácido fuerte) completamente ionizado, y
- CH<sub>3</sub>COOH (ácido débil) parcialmente ionizado.

Como se dispone del mismo volumen de ambas disoluciones y las concentraciones iniciales respectivas son iguales, **la disolución de HCl tiene mayor [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] lo que hace sea más ácida.**

- El HCl es un ácido fuerte completamente ionizado:



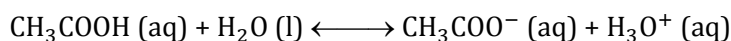
Haciendo un balance de materia se tiene que:

$$[\text{HCl}]_0 = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,05 \text{ M}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log(0,05) = \mathbf{1,30}$$

- La ecuación química correspondiente a la ionización del CH<sub>3</sub>COOH en disolución acuosa es:



Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad \text{y} \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

siendo c la concentración inicial de CH<sub>3</sub>COOH. Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante queda:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \quad \text{se puede realizar la aproximación} \quad c - [\text{H}_3\text{O}^+] \approx c$$

con lo que la ecuación anterior queda como:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c} \quad \longrightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05} = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad \longrightarrow \quad \text{pH} = -\log(9,4 \cdot 10^{-4}) = \mathbf{3,03}$$

b) Como la disolución de HCl, es más ácida, es decir tiene mayor [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>], es a la que hay que añadir agua hasta que el valor de [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] se iguale al de la disolución de CH<sub>3</sub>COOH.

Los mmoles de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> contenidos en la disolución de HCl son:

$$15 \text{ mL HCl } 0,05 \text{ M} \frac{0,05 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mL HCl } 0,05 \text{ M}} = 0,75 \text{ mmol HCl}$$

Considerando volúmenes aditivos y aplicando el concepto de molaridad:

$$\frac{0,75 \text{ mmol HCl}}{(15+V) \text{ mL disolución}} = \frac{1 \text{ mmol H}_3\text{O}^+}{1 \text{ mmol HCl}} = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad \longrightarrow \quad V = 783 \text{ mL H}_2\text{O}$$

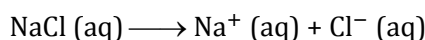
8.40. a) Indica cómo será el pH de una disolución 1 M de NaCl; CH<sub>3</sub>COONa; NH<sub>4</sub>Cl y CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>.

b) En el caso de añadir gotas de NaOH 10<sup>-3</sup> M a cada una de ellas, señalar cómo variará el pH. Justifica las respuestas.

(Datos. K<sub>b</sub> (NH<sub>3</sub>) = K<sub>a</sub> (CH<sub>3</sub>COOH) = 1,8 · 10<sup>-5</sup>)

(Canarias 2009)

a) El **cloruro de sodio, NaCl**, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

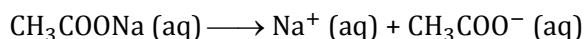


El ion Na<sup>+</sup> no se hidroliza ya que procede del NaOH (base fuerte).

El ion Cl<sup>-</sup> no se hidroliza ya que procede del HCl (ácido fuerte).

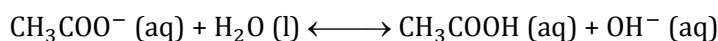
Los únicos H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup> del medio los suministra el H<sub>2</sub>O, por tanto, la disolución tiene carácter **NEUTRO y el pH = 7**.

▪ El **acetato de sodio, CH<sub>3</sub>COONa**, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:



El ion Na<sup>+</sup> no se hidroliza ya que procede del NaOH (base fuerte).

El ion CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> se hidroliza produciendo iones OH<sup>-</sup> según la reacción:



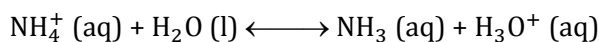
El medio contiene iones OH<sup>-</sup>, por tanto, la disolución tiene carácter **BÁSICO y el pH > 7**.

▪ El **cloruro de amonio, NH<sub>4</sub>Cl**, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:



El ion Cl<sup>-</sup> no se hidroliza ya que procede del HCl (ácido fuerte).

El ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> se hidroliza produciendo iones H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> según la reacción:



El medio contiene iones H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, por tanto, la disolución tiene carácter **ÁCIDO y el pH < 7**.

▪ En disolución acuosa el **CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>** se encuentra disociado como:



El ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> se hidroliza produciendo iones H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> según la reacción:



El ion CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> se hidroliza produciendo iones OH<sup>-</sup> según la reacción:



En la **hidrólisis del  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$**  se producen tanto iones  $\text{OH}^-$  como iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Las concentraciones de los mismos en la disolución son idénticas, ya que la concentración inicial es la misma para ambos.

El valor de las constantes de acidez y basicidad de ambos iones es:

$$K_a (\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b (\text{NH}_3)} \longrightarrow K_a (\text{NH}_4^+) = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

$$K_b (\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{K_w}{K_a (\text{CH}_3\text{COOH})} \longrightarrow K_b (\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

Se trata de una hidrólisis **doble**, la disolución es **NEUTRA** y el **pH = 7**.

b) En disolución acuosa el **NaOH**, base fuerte, se encuentra disociado como:



- Al añadir unas gotas de  $\text{NaOH } 10^{-3} \text{ M}$  a la disolución de neutra de **NaCl**, aumenta la concentración de iones  $\text{OH}^-$  en la disolución resultante, que se vuelve **básica** y el **pH > 7**.
- Al añadir unas gotas de  $\text{NaOH } 10^{-3} \text{ M}$  a la disolución básica de  **$\text{CH}_3\text{COONa}$** , aumenta la concentración de iones  $\text{OH}^-$  en la disolución resultante, que sigue siendo **básica** y el **pH > 7**.
- Al añadir unas gotas de  $\text{NaOH } 10^{-3} \text{ M}$  a la disolución ácida de  **$\text{NH}_4\text{Cl}$** , disminuye la concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  en la disolución resultante, que sigue siendo **ácida** y el **pH < 7**.
- Al añadir unas gotas de  $\text{NaOH } 10^{-3} \text{ M}$  a la disolución de neutra de  **$\text{CH}_3\text{COONH}_4$** , aumenta la concentración de iones  $\text{OH}^-$  en la disolución resultante, que se vuelve **básica** y el **pH > 7**.

8.41. A  $25^\circ\text{C}$ , una disolución  $0,1 \text{ M}$  de amoníaco tiene un pH de 11,12. Determina la constante de basicidad del amoníaco y la de acidez del ion amonio.

(Canarias 2009)

La ecuación química correspondiente a la ionización del  $\text{NH}_3$  en disolución acuosa es:



Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = x \qquad [\text{NH}_3] = c - [\text{OH}^-] = c - x$$

siendo  $c$  la concentración inicial de  $\text{NH}_3$ .

La expresión de la constante queda como:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

El valor de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  para una disolución que tiene un pH = 11,12 es:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \longrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-11,12} \text{ M} = 7,59 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

El valor de  $[\text{OH}^-]$  de dicha disolución es:

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{7,59 \cdot 10^{-12}} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Sustituyendo:

$$K_b = \frac{(1,32 \cdot 10^{-3})^2}{0,1 - 1,32 \cdot 10^{-3}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

La constante de acidez del  $\text{NH}_4^+$  se calcula mediante la expresión:

$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} \longrightarrow K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10}$$

8.42. a) A un estudiante de química le piden la concentración de ácido láctico,  $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ , en un vaso de leche. Para ello determina la concentración de iones hidronio obteniendo como resultado  $3,09 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . ¿Qué valor debería dar?

b) Le dicen que el pH de una taza de café (a  $25^\circ\text{C}$ ) es 5,12. ¿Cuál será la concentración de iones hidronio en el café?

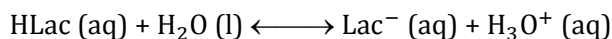
c) Si se mezclan 125 mL del café anterior con un volumen igual de leche, ¿cuál será el pH del café con leche obtenido?

Datos. Considera que la leche es una disolución acuosa y que toda su acidez se debe al ácido láctico y que éste es un ácido monoprótico.  $K_a$  ( $25^\circ\text{C}$  ácido láctico) =  $1,40 \cdot 10^{-4}$ .

Suponer volúmenes aditivos.

(Canarias 2009)

a) La ecuación química correspondiente a la ionización del ácido láctico ( $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ ), abreviadamente HLac, en disolución acuosa es:



Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Lac}^-] \quad \text{y} \quad [\text{HLac}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

siendo  $c$  la concentración inicial de HLac. Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante queda:

$$K_a = \frac{[\text{Lac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HLac}]} = \frac{x^2}{c - x}$$

sustituyendo:

$$8,4 \cdot 10^{-4} = \frac{(3,09 \cdot 10^{-3})^2}{c - 3,09 \cdot 10^{-3}} \longrightarrow c = 7,13 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

b) El valor de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  para un café cuyo pH = 5,12 es:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \longrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5,12} \text{ M} = 7,59 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

c) Si a la leche (disolución de ácido láctico) se le añade café (ácido). De acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuman los  $\text{H}_3\text{O}^+$  añadidos, es decir hacia la formación de ácido láctico sin disociar. No obstante, como  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{leche}} \gg [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{café}}$  se puede considerar que el pH de la disolución resultante apenas disminuye y es el de la leche inicial.

8.43. El nitrato de amonio es un sólido blanco cristalino, obtenido por reacción entre el  $\text{NH}_3$  (aq) y el  $\text{HNO}_3$  (aq) a temperatura ambiente, que se utiliza como fertilizante nitrogenado y explosivo. En la descomposición térmica del nitrato de amonio fundido, a 250-260°C, se obtiene agua y un gas incoloro, óxido de nitrógeno (I) (también llamado óxido de dinitrógeno u óxido nitroso), caracterizado por sus leves propiedades anestésicas.

a) Calcula el pH de la disolución de amoníaco, utilizada para la formación del nitrato de amonio, sabiendo que 2 g de amoníaco, se disuelven en agua enrasando en un matraz aforado de 500 mL.  
b) Escribe y ajusta la reacción de la descomposición térmica del nitrato de amonio fundido.  
c) Calcula la cantidad de nitrato de amonio del 90% de pureza necesario para producir 200 mL de agua a 20°C y 1 atmósfera de presión.

(Datos. Constante de basicidad:  $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ; constante  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

(Asturias 2009)

a) La concentración inicial de la disolución es:

$$c = \frac{2 \text{ g NH}_3}{500 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17 \text{ g NH}_3} \cdot \frac{10^3 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 0,235 \text{ M}$$

La ecuación química correspondiente a la ionización del  $\text{NH}_3$  en disolución acuosa es:



Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = x \quad [\text{NH}_3] = c - [\text{OH}^-] = c - x$$

siendo  $c$  la concentración inicial de  $\text{NH}_3$ .

La expresión de la constante queda como:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \quad \text{se puede realizar la aproximación} \quad c - [\text{OH}^-] \cong c$$

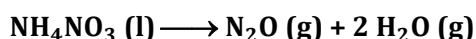
con lo que la ecuación anterior queda como:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c} \quad \longrightarrow \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,235} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad \longrightarrow \quad \text{pOH} = -\log(2,1 \cdot 10^{-3}) = 2,69$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,69 = \mathbf{11,31}$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la descomposición térmica del  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  es:



c) Considerando comportamiento ideal el número de moles de  $\text{H}_2\text{O}$  a producir es:

$$n = \frac{1 \text{ atm} \cdot 200 \text{ mL}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (20+273) \text{ K}} \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ mL}} = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_2\text{O}$$

Relacionando  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :

$$8,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_2\text{O} \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{NO}_3}{2 \text{ mol H}_2\text{O}} \frac{80 \text{ g NH}_4\text{NO}_3}{1 \text{ mmol NH}_4\text{NO}_3} = 0,33 \text{ g NH}_4\text{NO}_3$$

Como se dispone de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  del 90% de riqueza:

$$0,33 \text{ g NH}_4\text{NO}_3 \frac{100 \text{ g NH}_4\text{NO}_3 \text{ 90\%}}{90 \text{ g NH}_4\text{NO}_3} = \mathbf{0,37 \text{ g NH}_4\text{NO}_3 \text{ 90\%}}$$

8.44. Se dispone en el laboratorio de una disolución de ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$ , del 36% de riqueza y densidad  $1,18 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Teniendo en cuenta que el ácido nítrico es un ácido fuerte, calcula:

a) La molaridad de la disolución de  $\text{HNO}_3$  inicial.

b) El pH de la disolución resultante de añadir 5 mL de la disolución de  $\text{HNO}_3$  inicial a 600 mL de agua.

c) El pH de la disolución resultante de mezclar 125 mL de la disolución de  $\text{HNO}_3$  del apartado anterior con 175 mL de una disolución de  $\text{NaOH}$  de concentración 0,075 M.

(Canarias 2010)

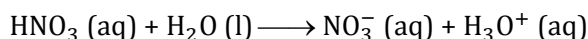
a) La concentración inicial de la disolución es:

$$c = \frac{36 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g disolución}} \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3} \frac{10^3 \text{ g disolución}}{1 \text{ kg disolución}} \frac{1,18 \text{ kg disolución}}{1 \text{ L disolución}} = \mathbf{6,74 \text{ M}}$$

b) Considerando volúmenes aditivos, la concentración de la nueva disolución es:

$$c = \frac{5 \text{ mL HNO}_3 \text{ 6,74 M}}{(600+5) \text{ mL disolución}} \frac{6,74 \text{ mmol HNO}_3}{1 \text{ mL HNO}_3 \text{ 6,74 M}} = 0,056 \text{ M}$$

La ecuación química correspondiente a la ionización del  $\text{HNO}_3$  en disolución acuosa es:

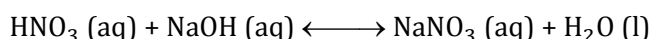


Por tratarse de un ácido fuerte:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HNO}_3] = c = 0,056 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(0,056) = \mathbf{1,25}$$

c) La ecuación química correspondiente a la reacción de neutralización entre  $\text{NaOH}$  y  $\text{HNO}_3$  es:



El número de mmoles de cada una de las sustancias es:

$$\left. \begin{array}{l} 125 \text{ mL HNO}_3 \text{ } 0,056 \text{ M} \frac{0,056 \text{ mmol HNO}_3}{1 \text{ mL HNO}_3 \text{ } 0,056 \text{ M}} = 7 \text{ mmol HNO}_3 \\ 175 \text{ mL NaOH } 0,075 \text{ M} \frac{0,075 \text{ mL NaOH}}{1 \text{ mL NaOH } 0,075 \text{ M}} = 13,1 \text{ mmol NaOH} \end{array} \right\} \rightarrow \frac{13,1 \text{ mmol NaOH}}{7 \text{ mmol HNO}_3} = 1,9$$

Como la relación molar es  $> 1$  quiere decir que sobra NaOH, por lo que **HNO<sub>3</sub> es el reactivo limitante**.

Relacionando HNO<sub>3</sub> con NaOH:

$$7 \text{ mmol HNO}_3 \frac{1 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mmol HNO}_3} = 7 \text{ mmol NaOH}$$

$$13,1 \text{ mmol NaOH (inicial)} - 7 \text{ mmol NaOH (gastado)} = 6,1 \text{ mmol NaOH (exceso)}$$

La concentración de la disolución resultante, considerando volúmenes aditivos, es:

$$\frac{6,1 \text{ mmol NaOH}}{(125+175) \text{ mL disolución}} = 0,02 \text{ M}$$

El nitrato de sodio formado, NaNO<sub>3</sub>, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

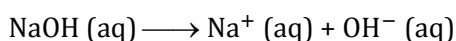
2) El **nitrato de sodio, NaNO<sub>3</sub>**, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:



El ion Na<sup>+</sup> no se hidroliza ya que procede del NaOH (base fuerte).

El ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> no se hidroliza ya que procede del HNO<sub>3</sub> (ácido fuerte).

El pH del medio se debe a la disolución de NaOH sobrante. El NaOH, es una base fuerte, que en disolución acuosa se puede considerar que disocia totalmente de la siguiente forma:



Por tratarse de una base fuerte:

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = c = 0,02 \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(0,02) = 1,69 \quad \longrightarrow \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,69 = \mathbf{12,31}$$

8.45. Una disolución de ácido nitroso, HNO<sub>2</sub>, tiene un pH = 2,5. Calcula:

a) La concentración de ácido nitroso inicial.

b) La concentración de ácido nitroso en el equilibrio.

c) El grado de disociación del ácido nitroso en estas condiciones, expresado en porcentaje.

(Dato. Constante de acidez del ácido nitroso,  $K_a = 4,5 \cdot 10^{-4}$ )

(Canarias 2010)

a-b) El ácido nitroso (HNO<sub>2</sub>), es un ácido débil que se disocia parcialmente según el equilibrio:



El valor de [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] para una disolución cuyo pH = 2,5 es:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \longrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,5} \text{ M} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	$\text{HNO}_2$	$\text{NO}_2^-$	$\text{H}_3\text{O}^+$
Cinicial	c	—	—
Ctransformado	x	—	—
Cformado	—	x	X
Cequilibrio	c - x	x	X

Sustituyendo en la expresión de  $K_a$ :

$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{x^2}{c - x}$$

$$4,5 \cdot 10^{-4} = \frac{(3,2 \cdot 10^{-3})^2}{c - 3,2 \cdot 10^{-3}} \longrightarrow c = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{HNO}_2] = (2,5 \cdot 10^{-2} - 3,2 \cdot 10^{-3}) = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

c) El grado de disociación del ácido  $\text{HNO}_2$  es:

$$\alpha = \frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{x}{c} \longrightarrow \alpha = \frac{3,2 \cdot 10^{-3}}{2,5 \cdot 10^{-2}} = 0,13 \rightarrow 13\%$$

8.46. Se quiere preparar una disolución de ácido clorhídrico 0,10 M a partir de una disolución de ácido clorhídrico comercial contenido en un frasco en cuya etiqueta se lee que la densidad es aproximadamente 1,19 g/mL y de riqueza aproximada 37% en masa.

a) Hallar la cantidad necesaria del ácido comercial para preparar 500 mL de disolución 0,1 M. Al ser aproximados los datos recogidos en la etiqueta del frasco de ácido clorhídrico, hay que asegurarse de que la concentración es correcta, para lo que se toma una muestra de 0,150 g de carbonato de sodio anhidro, se disuelve en agua y se valora con la disolución ácida. En el punto final se han consumido 25,9 mL de disolución de ácido clorhídrico 0,1 M.

b) Describe con detalle el procedimiento experimental para realizar la valoración.

c) ¿Qué error se ha cometido a la hora de preparar la disolución?

A la hora de realizar la valoración se ha dudado en la elección del indicador entre la fenolftaleína que vira de incoloro a rojo en el intervalo de pH de 8 a 10 o el verde de bromocresol que vira de amarillo a azul en el intervalo de pH de 4 a 6.

d) ¿Qué indicador es el adecuado para detectar correctamente el punto final de la valoración?

(Asturias 2011)

a) Aplicando el concepto de molaridad:

$$0,5 \text{ L HCl } 0,1 \text{ M} \frac{0,1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L HCl } 0,1 \text{ M}} \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \frac{100 \text{ g HCl } 37\%}{37 \text{ g HCl}} \frac{1 \text{ mL HCl } 37\%}{1,19 \text{ g HCl } 37\%} = 4,1 \text{ mL HCl } 37\%$$

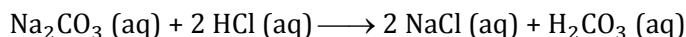
b) Para realizar la valoración, se pesa la muestra en un matraz Erlenmeyer de 100 mL, se le añade un poco de agua destilada y se agita hasta su disolución. A continuación, se añaden dos gotas del indicador adecuado.

Se llena la bureta con la disolución de ácido clorhídrico 0,1 M, se quita el aire y se enrasa.



Se coloca el matraz Erlenmeyer con la disolución básica bajo la bureta, se abre la llave y deja caer, gota a gota, la disolución ácida, a la vez que se imprime un movimiento giratorio al matraz, hasta que el indicador cambie de color. En ese instante se lee el volumen de disolución ácida consumido.

c) La ecuación química correspondiente a la reacción de neutralización entre  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y HCl es:



Relacionando  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y HCl se obtiene la concentración exacta de la disolución ácida:

$$\frac{0,150 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{25,9 \text{ mL HCl } 0,1 \text{ M}} \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{106 \text{ g Na}_2\text{CO}_3} \frac{2 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \frac{10^3 \text{ mL HCl } 0,1 \text{ M}}{1 \text{ L HCl } 0,1 \text{ M}} = \mathbf{0,109 \text{ M}}$$

El error cometido al preparar la disolución ha sido:

$$\frac{(0,109 - 0,100) \text{ M}}{0,109 \text{ M}} 100 = \mathbf{8,3\%}$$

d) Como se observa, los productos de la reacción son NaCl, sal procedente de ácido fuerte y base fuerte que no sufre hidrólisis y por ello no afecta al pH de la disolución; y  $\text{H}_2\text{CO}_3 (\text{aq})$ , por tanto, la disolución resultante tendrá un pH ácido (< 7).

El indicador adecuado para esta valoración tendrá que tener un  $\text{pK}_{\text{ind}}$  ácido, es decir, su zona de viraje deberá incluir el pH del punto final de la valoración. De acuerdo con este criterio, de los dos indicadores dados el más adecuado el **verde de bromocresol** que vira entre pH 4 y 6.

*8.47. Algunas lejías de uso doméstico son disoluciones acuosas al 5% en peso de hipoclorito de sodio que está totalmente disociado en disolución. El ácido hipocloroso tiene un  $\text{pK}_a$  de 7,5.*

*a) ¿Cuál es la molaridad del hipoclorito de sodio en la lejía?*

*b) Formula la reacción del anión hipoclorito,  $\text{ClO}^- (\text{aq})$ , en agua. Escribe la expresión de la constante de equilibrio de esa reacción. ¿Qué símbolo se suele emplear para designar la constante de equilibrio de una reacción como esta? ¿Cuál es el valor numérico de la constante de equilibrio? Explica las respuestas.*

*d) Si se desea cambiar el pH de la lejía a 6,5 ¿habría que añadir hidróxido de sodio o ácido clorhídrico? Explica la respuesta.*

*e) En una lejía cuyo pH se ha ajustado a 6,5 ¿cuál es el cociente entre base y ácido conjugado?*

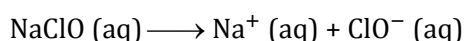
*(Datos. Se supone que la lejía tiene la densidad del agua;  $\text{pK}_w = 14$ )*

*(Galicia 2011)*

a) La concentración de esta disolución es:

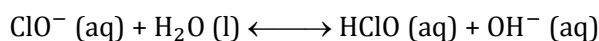
$$c = \frac{5 \text{ g NaClO}}{100 \text{ g lejía}} \frac{1 \text{ mol NaClO}}{74,5 \text{ g NaClO}} \frac{1 \text{ g lejía}}{100 \text{ mL lejía}} \frac{10^3 \text{ mL lejía}}{1 \text{ L lejía}} = \mathbf{0,67 \text{ M}}$$

b) El hipoclorito de sodio ( $\text{NaClO}$ ) se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:



El ion  $\text{Na}^+$  no se hidroliza ya que procede del NaOH (base fuerte).

El ion  $\text{ClO}^-$  se hidroliza produciendo iones  $\text{OH}^-$  según la reacción:



Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[\text{HClO}] = [\text{OH}^-] = x \quad [\text{ClO}^-] = c - [\text{OH}^-] = c - x$$

siendo  $c$  la concentración inicial de  $\text{NaClO}$ .

La expresión de la constante queda como:

$$K_{b(\text{ClO}^-)} = \frac{[\text{HClO}][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]} = \frac{x^2}{c-x}$$

El valor de la constante de basicidad (hidrólisis) del hipoclorito se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_{b(\text{ClO}^-)} = \frac{K_w}{K_{a(\text{HClO})}} \quad \xrightarrow{\text{logaritmos}} \quad \text{p}K_{a(\text{HClO})} + \text{p}K_{b(\text{ClO}^-)} = 14$$

$$\text{p}K_{b(\text{ClO}^-)} = (14 - 7,5) = 6,5 \quad \longrightarrow \quad K_{b(\text{ClO}^-)} = 10^{-6,5}$$

c) Para calcular el pH de la lejía:

$$10^{-6,5} = \frac{x^2}{0,67-x} \quad \longrightarrow \quad x = [\text{OH}^-] = 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(4,6 \cdot 10^{-4}) = 3,34 \quad \longrightarrow \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,34 = \mathbf{10,67}$$

d) Si se desea que el pH baje hasta 6,5 se debe añadir **ácido clorhídrico, HCl**, ya que los  $\text{H}_3\text{O}^+$  liberados por el ácido reaccionan con los  $\text{OH}^-$  producidos en la hidrólisis del  $\text{ClO}^-$ :



e) Si el pH de la lejía es 6,5:

$$\text{pOH} = 7,5 \longrightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-7,5} \text{ M}$$

sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio:

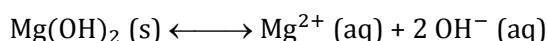
$$\frac{[\text{HClO}]}{[\text{ClO}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]}{K_{b(\text{ClO}^-)}} \quad \longrightarrow \quad \frac{[\text{HClO}]}{[\text{ClO}^-]} = \frac{10^{-7,5}}{10^{-6,5}} = \mathbf{\frac{1}{10}}$$

**9. REACCIONES DE PRECIPITACIÓN**

9.1. La solubilidad del hidróxido de magnesio en agua pura es 0,6 mg en 50 mL. Calcula su solubilidad en una disolución de hidróxido de sodio de pH = 12. Comenta los resultados obtenidos con argumentación teórica.

(Canarias 1992)

El equilibrio correspondiente a la disolución del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  es:



y su producto de solubilidad:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

Si la solubilidad molar del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en agua pura es s:

$$s = \frac{0,6 \text{ mg Mg}(\text{OH})_2}{50 \text{ mL}} \frac{1 \text{ mmol Mg}(\text{OH})_2}{58,3 \text{ mg Mg}(\text{OH})_2} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

las solubilidades de los iones son:

$$[\text{Mg}^{2+}] = s \quad [\text{OH}^-] = 2s$$

Sustituyendo en la expresión de  $K_{\text{ps}}$ :

$$K_{\text{ps}} = s (2s)^2 = 4s^3 \quad \longrightarrow \quad K_{\text{ps}} = 4 (2,1 \cdot 10^{-4})^3 = 3,7 \cdot 10^{-11}$$

Si una disolución tiene pH = 12:

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 2 \quad \longrightarrow \quad [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} \quad \longrightarrow \quad [\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ M}$$

Sustituyendo en la expresión de  $K_{\text{ps}}$  se obtiene la solubilidad del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en dicha disolución:

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{OH}^-]^2} \quad \longrightarrow \quad [\text{Mg}^{2+}] = \frac{3,7 \cdot 10^{-11}}{(10^{-2})^2} = 3,7 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Como se observa, la solubilidad ha disminuido por la presencia de un ion común,  $\text{OH}^-$ , lo cual es coherente con lo que propone el principio de *Le Châtelier*, que si se aumenta la concentración de alguna de las sustancias presentes en el equilibrio, en este caso un producto, el sistema se desplaza en el sentido en el que descienda dicha concentración, en este caso se forma más precipitado, lo que quiere decir que disminuye la solubilidad de la sustancia.

9.2. Si se mezclan 25,0 mL de disolución de  $\text{NaCl}$   $1,20 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , con 50,0 mL de disolución de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$   $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , ¿precipitará  $\text{AgCl}$ ? ¿Cuáles serán las concentraciones de  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Cl}^-$  en disolución?

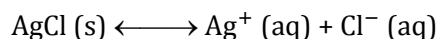
(Dato.  $K_{\text{ps}} (\text{AgCl}) = 1,70 \cdot 10^{-10}$ )

(Canarias 1995)

La ecuación química correspondiente a la reacción entre  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NaCl}$  es:



El equilibrio correspondiente a la disolución del  $\text{AgCl}$  es:



y su producto de solubilidad:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

Para que se forme precipitado, es preciso que el producto iónico:

$$[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] > K_{ps}$$

Considerando volúmenes aditivos, las concentraciones  $[\text{Ag}^+]$  y  $[\text{Cl}^-]$  una vez efectuada la mezcla:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{50 \text{ mL Ag}^+ 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ M} \frac{2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mmol Ag}^+}{1 \text{ mL Ag}^+ 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}}}{(50+25) \text{ mL disolución}} = 1,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{25 \text{ mL Cl}^- 1,20 \cdot 10^{-2} \text{ M} \frac{1,20 \cdot 10^{-2} \text{ mmol Cl}^-}{1 \text{ mL Cl}^- 1,20 \cdot 10^{-2} \text{ M}}}{(50+25) \text{ mL disolución}} = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Sustituyendo en el producto iónico se obtiene:

$$(1,33 \cdot 10^{-2}) (4,00 \cdot 10^{-3}) = 5,33 \cdot 10^{-5}$$

Como se observa, el producto iónico es mayor que  $K_{ps}$ , por tanto, **sí se forma precipitado de AgCl**.

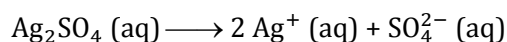
Para determinar las concentraciones de los iones en disolución es preciso saber antes la cantidad de precipitado de AgCl formado. Para ello es necesario saber previamente cuál es el reactivo limitante:

$$\left. \begin{array}{l} 50 \text{ mL Ag}_2\text{SO}_4 \frac{1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mmol Ag}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mL Ag}_2\text{SO}_4} = 0,5 \text{ mmol Ag}_2\text{SO}_4 \\ 25 \text{ mL NaCl} \frac{1,20 \cdot 10^{-2} \text{ mmol NaCl}}{1 \text{ mL NaCl}} = 0,3 \text{ mmol NaCl} \end{array} \right\} \rightarrow \frac{0,3 \text{ mmol NaCl}}{0,5 \text{ mmol Ag}_2\text{SO}_4} = 0,6$$

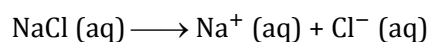
La relación molar es menor que 2, lo que quiere decir que sobra  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  y que se gasta completamente el **NaCl** que actúa como **reactivo limitante** que determina la cantidad de precipitado formado:

$$0,3 \text{ mmol NaCl} \frac{1 \text{ mmol AgCl}}{1 \text{ mmol NaCl}} = 0,3 \text{ mmol AgCl}$$

Teniendo en cuenta las cantidades de sustancias iniciales:



$$0,5 \text{ mmol} \qquad 1,0 \text{ mmol}$$



$$0,3 \text{ mmol} \qquad 0,3 \text{ mmol}$$

La concentración de  $\text{Ag}^+$  en disolución es:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{\text{Ag}^+ \text{ (inicial)} - \text{Ag}^+ \text{ (precipitado)}}{V \text{ (total)}}$$

El  $\text{Ag}^+$  precipitado es:

$$0,3 \text{ mmol Cl}^- \frac{1 \text{ mmol Ag}^+}{1 \text{ mmol Cl}^-} = 0,3 \text{ mmol Ag}^+$$

Sustituyendo:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,0 \text{ mmol Ag}^+ \text{ (inicial)} - 0,3 \text{ mmol Ag}^+ \text{ (precipitado)}}{(50+25) \text{ mL}} = \mathbf{9,33 \cdot 10^{-3} \text{ M}}$$

A partir del producto de solubilidad del  $\text{AgCl}$  se puede obtener la cantidad de  $\text{Cl}^-$  en disolución:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1,70 \cdot 10^{-10}}{9,33 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{1,82 \cdot 10^{-8} \text{ M}}$$

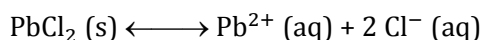
9.3. El producto de solubilidad del cloruro de plomo (II) en agua pura a  $25^\circ\text{C}$  es  $1,7 \cdot 10^{-5}$ .  
Calcula:

a) La solubilidad, en  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , del cloruro de plomo (II) en agua pura a  $25^\circ\text{C}$ .

b) Los gramos de cloruro de sodio que hay que añadir a 100 mL de disolución 0,01 M de acetato de plomo (II) para iniciar la precipitación de cloruro de plomo (II).

(Canarias 1996)

a) El equilibrio correspondiente a la disolución del  $\text{PbCl}_2$  es:



y su producto de solubilidad:

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2$$

Si la solubilidad molar del  $\text{PbCl}_2$  es  $s$ , las solubilidades de los iones son:

$$[\text{Pb}^{2+}] = s \quad [\text{Cl}^-] = 2s$$

Sustituyendo en la expresión de  $K_{ps}$ :

$$K_{ps} = s (2s)^2 = 4s^3$$

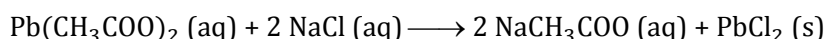
La solubilidad en agua es:

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} \longrightarrow s = \sqrt[3]{\frac{1,7 \cdot 10^{-5}}{4}} = \mathbf{1,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}}$$

Habitualmente, la solubilidad se suele expresar en  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ :

$$1,6 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol PbCl}_2}{\text{L}} \frac{278,2 \text{ g PbCl}_2}{\text{mol PbCl}_2} = \mathbf{4,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}$$

b) La ecuación química correspondiente a la reacción entre  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  y  $\text{NaCl}$  es:



Para que se forme precipitado, es preciso que el producto iónico:

$$[\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 > K_{\text{ps}}$$

Considerando que la adición de  $\text{NaCl}$  a la disolución de  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  no produce variación de volumen, el valor de  $[\text{Pb}^{2+}]$  es el mismo que el de la disolución de  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , así que del producto de solubilidad se obtiene el valor de  $[\text{Cl}^-]$ :

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Pb}^{2+}]}} \longrightarrow [\text{Cl}^-] = \sqrt{\frac{1,7 \cdot 10^{-5}}{0,01}} = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

La masa mínima de  $\text{NaCl}$  a añadir a la disolución para que comience a precipitar  $\text{PbCl}_2$  es:

$$0,1 \text{ L disolución} \frac{4,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol NaCl}}{1 \text{ L disolución}} \frac{58,5 \text{ g NaCl}}{1 \text{ mol NaCl}} = 0,24 \text{ g NaCl}$$

9.4. Encuentra la máxima concentración de ion  $\text{Ni}^{2+}$  en agua saturada con  $\text{H}_2\text{S}$ , a  $25^\circ\text{C}$ , en los siguientes casos:

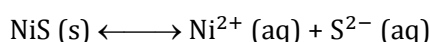
a) A  $\text{pH} = 0$

b) A  $\text{pH} = 3$ .

(Datos. Producto de solubilidad del  $\text{NiS} = 3,2 \cdot 10^{-24}$ ; constantes de acidez del  $\text{H}_2\text{S}$ :  $K_1 = 9,1 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-15}$ . La disolución saturada de  $\text{H}_2\text{S}$  es  $0,1 \text{ M}$  y en medio ácido, casi todo él está como  $\text{H}_2\text{S}$ )

(Galicia 2003)

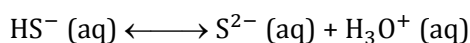
El equilibrio correspondiente a la disolución del  $\text{NiS}$  es:



El producto de solubilidad correspondiente es:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ni}^{2+}] [\text{S}^{2-}]$$

Los equilibrios correspondientes a la disociación del  $\text{H}_2\text{S}$  son:



y las expresiones de las respectivas constantes de acidez:

$$K_1 = \frac{[\text{HS}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad K_2 = \frac{[\text{S}^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HS}^-]}$$

Combinando ambas expresiones se elimina  $[\text{HS}^-]$  y se obtiene:

$$[\text{S}^{2-}] = K_1 K_2 \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

Sustituyendo  $[S^{2-}]$  en el producto de solubilidad se puede obtener  $[Ni^{2+}]$ :

$$[Ni^{2+}] = \frac{K_{ps}}{K_1 K_2 [H_2S]} [H_3O^+]^2$$

a) Si pH = 0

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \longrightarrow [H_3O^+] = 10^{-0} = 1 \text{ M}$$

$$[Ni^{2+}] = \frac{3,2 \cdot 10^{-24}}{(9,1 \cdot 10^{-8}) (1,2 \cdot 10^{-15}) (0,1)} (1)^2 = \mathbf{0,293 \text{ M}}$$

b) Si pH = 3

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \longrightarrow [H_3O^+] = 10^{-3} \text{ M}$$

$$[Ni^{2+}] = \frac{3,2 \cdot 10^{-24}}{(9,1 \cdot 10^{-8}) (1,2 \cdot 10^{-15}) (0,1)} (10^{-3})^2 = \mathbf{2,93 \cdot 10^{-7} \text{ M}}$$

9.5. El agua fluorada, utilizada para prevenir la caries dental, suele contener alrededor de 1 ppm de ion  $F^-$ , es decir, 1 g de  $F^-$  por cada  $10^6$  g de agua.

a) ¿Cuál será la concentración molar del ion fluoruro?

b) Si se tiene un agua dura en la que existe una concentración de iones  $Ca^{2+}$   $10^{-4}$  M, ¿se formará precipitado en el proceso de fluoración?

c) Si se añade una concentración  $10^{-2}$  M de ácido fluorhídrico. ¿Qué ocurrirá? ¿Cuánto valdrá ahora la solubilidad?

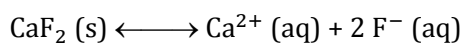
(Dato.  $K_{ps} (CaF_2) = 4,0 \cdot 10^{-11}$ )

(Asturias 2004)

a) El valor de  $[F^-]$  en el agua es:

$$\frac{1 \text{ g } F^-}{10^6 \text{ g agua}} \frac{1 \text{ mol } F^-}{19 \text{ g } F^-} \frac{10^3 \text{ g agua}}{1 \text{ L agua}} = \mathbf{5,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}}$$

b) El equilibrio correspondiente a la disolución del  $CaF_2$  es:



El producto de solubilidad correspondiente es:

$$K_{ps} = [Ca^{2+}] [F^-]^2$$

Para que se forme precipitado, es preciso que el producto iónico:

$$[Ca^{2+}] [F^-]^2 > K_{ps}$$

$$(10^{-4}) (5,3 \cdot 10^{-5})^2 = 2,8 \cdot 10^{-13}$$

Como se observa, el producto iónico es menor que  $K_{ps}$ , por tanto, **no se forma precipitado de  $CaF_2$** .

c) Se trata del caso de la solubilidad de una sustancia en una disolución que presenta un ion común. En este caso el valor de  $[F^-]$  en el equilibrio es:

$$[F^-] = (2s+10^{-2}) \text{ M}$$

Como  $2s \ll 10^{-2}$ ; se puede aproximar sin cometer gran error que,  $(2s+10^{-2}) \text{ M} \approx 10^{-2} \text{ M}$

Siendo  $s$  la nueva solubilidad molar del  $\text{CaF}_2$ , la expresión de  $K_{ps}$  queda como:

$$K_{ps} = s (10^{-2})^2$$

$$s = \frac{4,0 \cdot 10^{-11}}{10^{-4}} = 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Al añadir un ion común el equilibrio se desplaza hacia la formación del sólido con lo que **la solubilidad disminuye**.

9.6. a) Deduce razonadamente si se forma un precipitado de sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) al mezclar 100 mL de sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )  $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  y 50 mL de cloruro de bario ( $\text{BaCl}_2$ )  $0,015 \text{ M}$ . estas dos sales ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{BaCl}_2$ ) se encuentran totalmente disociadas.

b) Indica cómo evolucionará el equilibrio anterior en cada uno de los tres supuestos siguientes:

b1) Se añade  $\text{Ba}^{2+}$  en forma de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .

b2) Se añade  $\text{SO}_4^{2-}$  en forma de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

b3) Se aumenta el volumen añadiendo agua hasta 1 L.

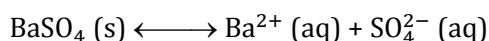
(Dato.  $K_{ps}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ )

(Canarias 2010)

a) La ecuación química correspondiente a la reacción entre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{BaCl}_2$  es:



El equilibrio correspondiente a la disolución del  $\text{BaSO}_4$  es:



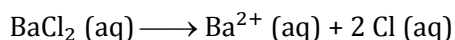
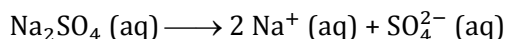
y su producto de solubilidad:

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

Para que se forme precipitado, es preciso que el producto iónico:

$$[\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] > K_{ps}$$

Tanto  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{BaCl}_2$  se encuentran totalmente disociados de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



Considerando volúmenes aditivos, las concentraciones  $[\text{Ba}^{2+}]$  y  $[\text{SO}_4^{2-}]$  una vez efectuada la mezcla:



$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{50 \text{ mL Ba}^{2+} 0,015 \text{ M} \frac{0,015 \text{ mmol Ba}^{2+}}{1 \text{ mL Ba}^{2+} 0,015 \text{ M}}}{(50+100) \text{ mL disolución}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

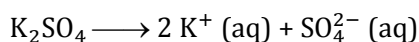
$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{100 \text{ mL SO}_4^{2-} 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M} \frac{7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mmol SO}_4^{2-}}{1 \text{ mL SO}_4^{2-} 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}}}{(50+100) \text{ mL disolución}} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Sustituyendo en el producto iónico se obtiene:

$$(5,0 \cdot 10^{-3}) (5,0 \cdot 10^{-4}) = 2,5 \cdot 10^{-6}$$

Como se observa, el producto iónico es mayor que  $K_{ps}$ , por tanto, **sí se forma precipitado de  $\text{BaSO}_4$** .

b1-b2) Tanto  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{K}_2\text{SO}_4$  se encuentran totalmente disociados de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



**La adición de estas dos sales,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{K}_2\text{SO}_4$** , sustancias que tienen algún ion común con los presentes en el equilibrio del apartado anterior producen un aumento de las concentraciones iónicas. De acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, **el equilibrio se desplaza** en el sentido en el que se consuman los iones  $\text{Ba}^{2+}$  o  $\text{SO}_4^{2-}$  añadidos, es decir **hacia la izquierda**.

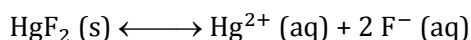
b3) **Si se aumenta el volumen de la disolución**, las concentraciones iónicas se hacen menores. De acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, para que se recupere el equilibrio es preciso que se disuelva más cantidad de precipitado y **el equilibrio se desplaza hacia la derecha**.

9.7. ¿Cuántos gramos de  $\text{HgF}_2$  se pueden disolver en 0,25 L de agua? ¿Y en 1 L de disolución acuosa que contiene  $\text{NaF}$  0,01 M?

(Dato.  $K_{ps} (\text{HgF}_2) = 8,0 \cdot 10^{-8}$ )

(Córdoba 2010)

El equilibrio correspondiente a la disolución del  $\text{HgF}_2$  es:



La constante de equilibrio del proceso de solubilidad es:

$$K_{ps} = [\text{Hg}^{2+}] [\text{F}^-]^2$$

Si la solubilidad molar del  $\text{HgF}_2$  es  $s$ , las solubilidades de los iones son:

$$[\text{Hg}^{2+}] = s \quad [\text{F}^-] = 2s$$

Sustituyendo en la expresión de  $K_{ps}$ :

$$K_{ps} = s (2s)^2 = 4s^3$$

La solubilidad en agua es:

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} \longrightarrow s = \sqrt[3]{\frac{8,0 \cdot 10^{-8}}{4}} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Habitualmente, la solubilidad se suele expresar en  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ :

$$2,7 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol HgF}_2}{\text{L}} \frac{238,6 \text{ g HgF}_2}{\text{mol HgF}_2} = 0,648 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

La masa de esta sustancia que se puede disolver en 0,25 L de agua es:

$$0,648 \frac{\text{g HgF}_2}{\text{L}} 0,25 \text{ L} = \mathbf{0,162 \text{ g HgF}_2}$$

Se trata del caso de la solubilidad de una sustancia en una disolución que presenta un ion común. En este caso el valor de  $[\text{F}^-]$  en el equilibrio es:

$$[\text{F}^-] = (2s + 10^{-2}) \text{ M}$$

Como  $2s \ll 10^{-2}$ ; se puede aproximar sin cometer gran error que,  $(2s + 10^{-2}) \text{ M} \approx 10^{-2} \text{ M}$

Siendo  $s$  la nueva solubilidad molar del  $\text{HgF}_2$ , la expresión de  $K_{ps}$  queda como:

$$K_{ps} = s (10^{-2})^2$$

$$s = \frac{8,0 \cdot 10^{-8}}{10^{-4}} = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

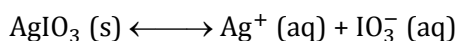
La masa de esta sustancia que se puede disolver en 1 L de esta disolución es:

$$8,0 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol HgF}_2}{\text{L}} \frac{238,6 \text{ g HgF}_2}{\text{mol HgF}_2} 1 \text{ L} = \mathbf{0,19 \text{ g HgF}_2}$$

9.8. Se añaden 0,2827 g de iodato de plata a un litro de agua, se agita durante un rato y se filtra. La masa de sólido no disuelto, retenido en el filtro, es 0,2338 g. Calcular la constante producto de solubilidad del iodato de plata.

(Murcia 2011)

El equilibrio correspondiente a la disolución del  $\text{AgIO}_3$  es:



y su producto de solubilidad:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{IO}_3^-]$$

Si la solubilidad molar del  $\text{AgIO}_3$  es  $s$ , las solubilidades de los iones son:

$$[\text{Ag}^+] = s \quad [\text{IO}_3^-] = s$$

La solubilidad en agua es:

$$s = \frac{(0,2827 - 0,2338) \text{ g AgIO}_3}{L} \frac{1 \text{ mol AgIO}_3}{282,9 \text{ g AgIO}_3} = 1,73 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Sustituyendo en la expresión de  $K_{ps}$ :

$$K_{ps} = (1,73 \cdot 10^{-4})^2 = \mathbf{3,0 \cdot 10^{-8}}$$

**10. ELECTROQUÍMICA**

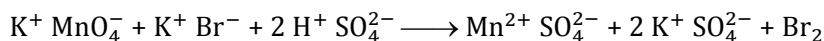
10.1. Dada la reacción:



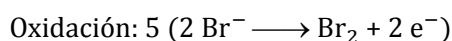
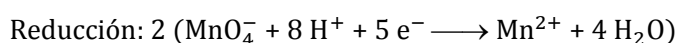
A partir de 250 mL de una disolución de KBr 0,100 M, de 0,850 g de  $\text{KMnO}_4$  y exceso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ¿qué masa de  $\text{Br}_2$  se obtendría si el rendimiento de la reacción es del 38,0%?

(Canarias 1995)

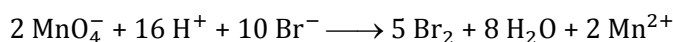
La ecuación iónica es:



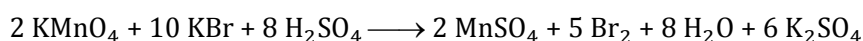
Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



Añadiendo los iones que faltan ( $12 \text{K}^+$  y  $8 \text{SO}_4^{2-}$ ) se obtiene la ecuación molecular final:



Como inicialmente existen las dos especies que intervienen en la reacción es preciso determinar cuál de ellas es el reactivo limitante. El número de moles de cada una es:

$$\left. \begin{array}{l} 250 \text{ mL KBr } 0,100 \text{ M} \frac{0,1 \text{ mol KBr}}{10^3 \text{ mL KBr } 0,1 \text{ M}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol KBr} \\ 0,850 \text{ g KMnO}_4 \frac{1 \text{ mol KMnO}_4}{158 \text{ g KMnO}_4} = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol KMnO}_4 \end{array} \right\} \rightarrow \frac{2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol KBr}}{5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol KMnO}_4} = 4,6$$

Como la relación molar es menor que 5 quiere decir que queda  $\text{KMnO}_4$  sin reaccionar, por lo tanto, el **limitante es KBr** que determina la cantidad de  $\text{Br}_2$  que se forma.

Relacionando KBr y  $\text{Br}_2$  y teniendo en cuenta un rendimiento del 38,0%:

$$2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol KBr} \frac{5 \text{ mol Br}_2}{10 \text{ mol KBr}} \frac{160 \text{ g Br}_2}{1 \text{ mol Br}_2} \frac{38 \text{ g Br}_2 (\text{real})}{100 \text{ g Br}_2 (\text{teórico})} = \mathbf{0,76 \text{ g Br}_2}$$

10.2. Sabiendo que el potencial de reducción estándar,  $E^\circ$ , del par  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  es  $-0,250 \text{ V}$  y que el del par  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  es  $-0,763 \text{ V}$ , indica, justificando la respuesta:

- Cuál sería la reacción espontánea en una pila formada por ambos electrodos.
- El sentido en el que circulan los electrones.
- Cuál es el polo positivo.
- La especie que se oxida y la que se reduce.

(Canarias 1995)

a) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes,  $\Delta G^\circ < 0$ .

La relación entre  $\Delta G^\circ$  y el potencial de la reacción,  $E^\circ$ , viene dado por la expresión,  $\Delta G^\circ = -n F E^\circ$ , de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que  $E^\circ > 0$ .

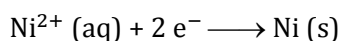
Una célula voltaica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, en ella, el par que presenta mayor potencial actúa como cátodo y el de menor como ánodo de forma que se obtiene que  $E_{\text{célula}}^\circ > 0$ .

El potencial normal de la célula se calcula mediante la siguiente expresión:

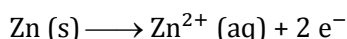
$$E_{\text{célula}}^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ$$

$$E_{\text{célula}}^\circ = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = (-0,250 \text{ V}) - (-0,763 \text{ V}) = \mathbf{0,513 \text{ V}}$$

**Cátodo** es el electrodo en el que tiene lugar la semirreacción de reducción:



**Ánodo** es el electrodo en el que tiene lugar la semirreacción de oxidación:



Sumando ambas, se obtiene la reacción global:



b-c-d) Un esquema de la célula voltaica es:

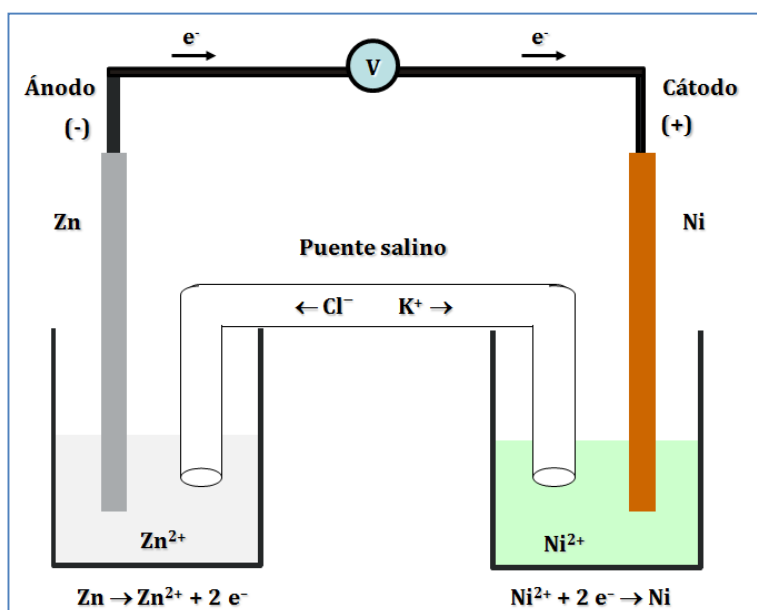
Los electrones de la célula se dirigen de forma espontánea hacia potenciales crecientes, por tanto:

**Polo positivo:**  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$

**Polo negativo:**  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$

$\text{Ni}^{2+}$  es el **oxidante**, la **especie que se reduce**.

$\text{Zn}$  es el **reductor**, la **especie que se oxida**.



10.3. Se somete a electrólisis  $\text{ZnCl}_2$  fundido haciendo pasar una corriente de 3 A durante cierto tiempo, hasta que se depositan 24,5 g de Zn metálico.

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

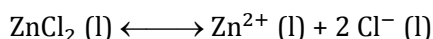
b) Calcula el tiempo necesario para realizar el proceso.

c) Determina el volumen de gas liberado durante la electrólisis, medido en condiciones normales.

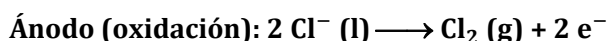
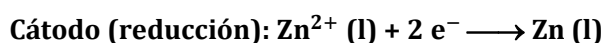
(Dato. Constante de Faraday,  $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; Constante  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

(Canarias 1995)

a) El cloruro de cinc en fundido se encuentra disociado de acuerdo con la ecuación:



Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



b) Relacionando moles de Zn y de electrones:

$$25,4 \text{ g Zn} \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,4 \text{ g Zn}} \frac{2 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Zn}} \frac{1 \text{ F}}{1 \text{ mol e}^-} \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ F}} = 74957 \text{ C}$$

El tiempo necesario para esa cantidad de corriente con una intensidad de 2 A:

$$t = \frac{74957 \text{ C}}{3 \text{ A}} \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} = \mathbf{6,9 \text{ h}}$$

c) Relacionando moles de Zn y de  $\text{Cl}_2$ :

$$25,4 \text{ g Zn} \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,4 \text{ g Zn}} \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{1 \text{ mol Zn}} = 0,388 \text{ mol Cl}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

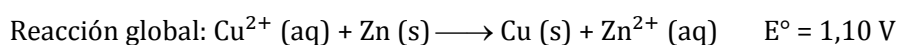
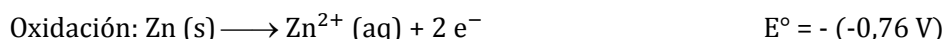
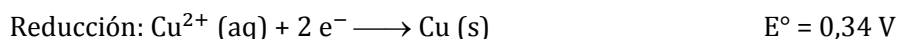
$$V = \frac{0,388 \text{ mol Cl}_2 (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) 273 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = \mathbf{8,7 \text{ L Cl}_2}$$

10.4. ¿Qué ocurrirá si a una disolución acuosa de tetraoxosulfato (VI) de cobre (II) se le añaden unas limaduras de cinc metálico?

(Datos. Potenciales normales de electrodo:  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V}$ ;  $\text{Cu}^+/\text{Cu} = 0,52 \text{ V}$ ;  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76 \text{ V}$ )

(Galicia 1999)

El  $\text{Zn}^{2+}$  posee un potencial de reducción menor que el  $\text{Cu}^{2+}$ , por tanto, el Zn se comporta como reductor del  $\text{Cu}^{2+}$  de acuerdo con las siguientes semirreacciones:



La variación de energía libre de Gibbs,  $\Delta G^\circ$ , del proceso es:

$$\Delta G^\circ = -2 \text{ mol} \frac{96485 \text{ C}}{\text{mol}} 1,10 \text{ V} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = \mathbf{-212,3 \text{ kJ}}$$

La espontaneidad del proceso queda confirmada por los valores de  $E^\circ > 0$  y de  $\Delta G^\circ < 0$ .

*10.5. El ácido nítrico concentrado reacciona con el cobre para formar nitrato de cobre (II), dióxido de nitrógeno y agua.*

*a) Escriba la reacción ajustada.*

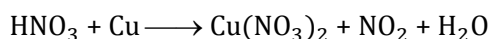
*b) ¿Cuántos mL de HNO<sub>3</sub> del 95% de pureza y densidad 1,5 g/cm<sup>3</sup> se necesitan para hacer reaccionar totalmente 3,4 g de cobre?*

*c) ¿Qué volumen de NO<sub>2</sub> se formará medido a 29°C y 748 mmHg de presión?*

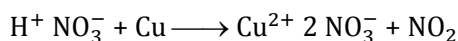
*(Dato: Constante R = 0,082 atm·L·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>)*

*(Extremadura 1999)*

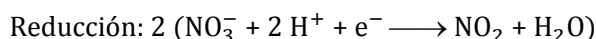
a) La ecuación a ajustar es:



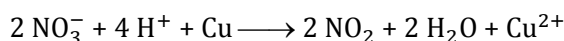
La ecuación iónica es:



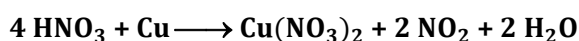
Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



Añadiendo los iones que faltan (2 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) se obtiene la ecuación molecular final:



b) Relacionando Cu y HNO<sub>3</sub>:

$$3,4 \text{ g Cu} \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} \frac{4 \text{ mol HNO}_3}{1 \text{ mol Cu}} \frac{63 \text{ g HNO}_3}{1 \text{ mol HNO}_3} = 13,5 \text{ g HNO}_3$$

Como se dispone de HNO<sub>3</sub> de riqueza 95%:

$$13,5 \text{ g HNO}_3 \frac{100 \text{ g HNO}_3 95\%}{95 \text{ g HNO}_3} \frac{1 \text{ mL HNO}_3 95\%}{1,5 \text{ g HNO}_3 95\%} = \mathbf{9,5 \text{ mL HNO}_3 95\%}$$

c) Relacionando moles de Cu y de NO<sub>2</sub>:

$$3,4 \text{ g Cu} \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} \frac{2 \text{ mol NO}_2}{1 \text{ mol Cu}} = 0,107 \text{ mol NO}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{0,107 \text{ mol NO}_2 (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (29+273) \text{ K}}{748 \text{ mmHg}} \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = \mathbf{2,7 \text{ L NO}_2}$$

10.6. El tetraoxomanganato (VII) de potasio (permanganato potásico) se reduce en medio ácido con tetraoxosulfato (VI) de hidrógeno (ácido sulfúrico) mediante bromuro de potasio para dar tetraoxosulfato (VI) de manganeso (II) (sulfato manganeso) y bromo molecular. Formula y ajusta completamente la ecuación química correspondiente por el método del ion-electrón.

(Galicia 2000)

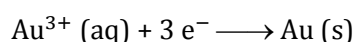
Resuelto en la primera parte del problema propuesto en Canarias 1995.

10.7. ¿Cuántas horas son necesarias para producir 30,0 g de oro metálico, haciendo pasar una corriente eléctrica continua de 4,00 A a través de una disolución de un compuesto iónico de oro (III)?

(Datos: 1 Faraday = 96500 C; Número de Avogadro =  $6,023 \cdot 10^{23}$ )

(Galicia 2000)

La semirreacción correspondiente a la reducción del oro en el cátodo es:



Relacionando moles de Au y de electrones:

$$30,0 \text{ g Au} \frac{1 \text{ mol Au}}{197 \text{ g Au}} \frac{3 \text{ mol e}^{-}}{1 \text{ mol Au}} \frac{1 \text{ F}}{1 \text{ mol e}^{-}} \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ F}} = 44086 \text{ C}$$

El tiempo necesario para esa cantidad de corriente con una intensidad de 4 A:

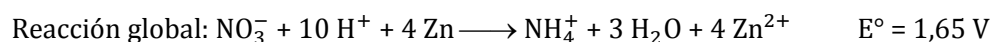
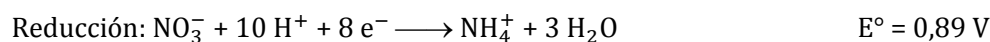
$$t = \frac{44086 \text{ C}}{4,00 \text{ A}} \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} = 3,1 \text{ h}$$

10.8. Suponiendo condiciones estándar, ¿reaccionarán el ion nitrato y el cinc metálico en medio ácido, para dar ion amonio e iones cinc? Razona la respuesta. En caso afirmativo, ajusta la reacción que tiene lugar entre ellos.

(Datos. Potenciales normales de reducción: ion nitrato/ion amonio = 0,89 V; ion cinc/cinc = -0,76 V)

(Canarias 2001)

El  $\text{NO}_3^-$  posee un potencial de reducción menor que el Zn, por tanto, el Zn se comporta como reductor del  $\text{NO}_3^-$  de acuerdo con las siguientes semirreacciones:

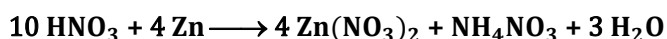


Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes,  $\Delta G^\circ < 0$ .

La relación entre  $\Delta G^\circ$  y el potencial de la reacción,  $E^\circ$ , viene dado por la expresión,  $\Delta G^\circ = -n F E^\circ$ , de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que  $E^\circ > 0$ .



Añadiendo los iones que faltan ( $9 \text{ NO}_3^-$ ) se obtiene la ecuación molecular final:



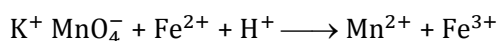
10.9. Un mineral de hierro está constituido por óxido de hierro (III) e impurezas inertes. Para realizar su análisis se disuelven 446,0 mg del mineral en ácido clorhídrico. Posteriormente, para mayor garantía se reduce todo el hierro a ion hierro (II) que se valora en medio ácido con 38,60 mL de permanganato de potasio 0,0210 M.

a) Escriba y ajuste iónicamente la ecuación química correspondiente a la oxidación del hierro (II) con permanganato en medio ácido.

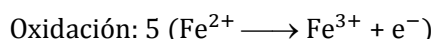
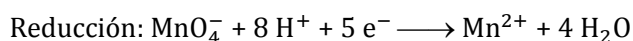
b) Calcule el porcentaje de hierro en la muestra de mineral, expresando el resultado como hierro y óxido de hierro (III).

(Castilla y León 2001)

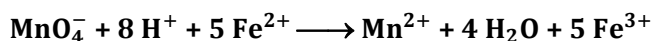
a) La ecuación iónica es:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



b) El número de mmoles de  $\text{MnO}_4^-$  que reaccionan es:

$$38,60 \text{ mL MnO}_4^- 0,0210 \text{ M} \frac{0,0210 \text{ mmol MnO}_4^-}{1 \text{ mL MnO}_4^- 0,0210 \text{ M}} = 0,8106 \text{ mmol MnO}_4^-$$

Relacionando  $\text{MnO}_4^-$  con  $\text{Fe}^{2+}$  y mineral se obtiene la riqueza de este:

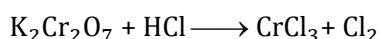
$$\frac{0,8106 \text{ mmol MnO}_4^-}{446,0 \text{ mg mineral}} \frac{5 \text{ mmol Fe}^{2+}}{1 \text{ mmol MnO}_4^-} \frac{55,85 \text{ mg Fe}^{2+}}{1 \text{ mmol Fe}^{2+}} 100 = \mathbf{50,75\% \text{ Fe}^{2+}}$$

10.10. El heptaoxidocromato (VI) de potasio (en disolución acuosa) (dicromato potásico) reacciona con cloruro de hidrógeno (ácido clorhídrico) en disolución acuosa para dar cloro molecular que se desprende y tricloruro de cromo en disolución acuosa.

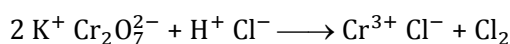
Formula y ajusta completamente la ecuación química correspondiente por el método del ion-electrón.

(Galicia 2001)

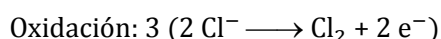
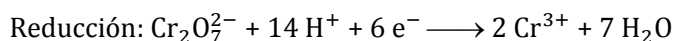
La ecuación a ajustar es:



La ecuación iónica es:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



Añadiendo los iones que faltan ( $8 \text{Cl}^-$  y  $2 \text{K}^+$ ) se obtiene la ecuación molecular final:



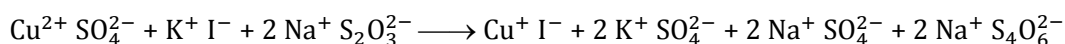
10.11. El yoduro de cobre (I) puede prepararse de un modo cuantitativo según la siguiente reacción:



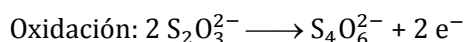
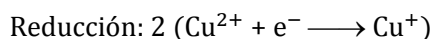
Calcule cuántos gramos de CuI se pueden obtener a partir de 250 g de sulfato de cobre (II) pentahidrato.

(Castilla y León 2002)

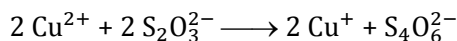
La ecuación iónica inicial es:



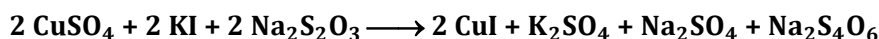
Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



Añadiendo los iones que faltan ( $2 \text{SO}_4^{2-}$ ,  $2 \text{I}^-$ ,  $2 \text{K}^+$  y  $4 \text{Na}^+$ ) se obtiene la ecuación molecular final:



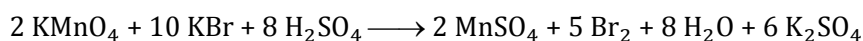
Relacionando  $\text{CuSO}_4$  con CuI:

$$250 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} \frac{1 \text{ mol CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}}{249,5 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}} \frac{2 \text{ mol CuI}}{2 \text{ mol CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}} \frac{190,5 \text{ g CuI}}{1 \text{ mol CuI}} = \mathbf{190,9 \text{ g CuI}}$$

10.12. El permanganato de potasio se reduce en medio sulfúrico mediante bromuro de potasio para dar sulfato de manganeso (II) y bromo. Si 0,79 g de permanganato de potasio se reducen con  $250 \text{ cm}^3$  de una disolución de bromuro de potasio, determina la masa de bromuro de potasio y la molaridad de la disolución.

(Galicia 2003)

La ecuación química ajustada aparece en la primera parte del problema propuesto en Canarias 1995.



Relacionando  $\text{KMnO}_4$  con KBr:

$$0,79 \text{ g KMnO}_4 \frac{1 \text{ mol KMnO}_4}{158 \text{ g KMnO}_4} \frac{10 \text{ mol KBr}}{2 \text{ mol KMnO}_4} = 0,025 \text{ mol KBr}$$

La masa de KBr contenida en la disolución es:

$$0,025 \text{ mol KBr} \frac{119 \text{ g KBr}}{1 \text{ mol KBr}} = \mathbf{2,975 \text{ g KBr}}$$

La molaridad de la disolución de KBr, suponiendo que la adición de  $\text{KMnO}_4$  no produce un aumento del volumen, es:

$$\frac{0,025 \text{ mol KBr}}{250 \text{ mL disolución KBr}} \frac{10^3 \text{ mL disolución KBr}}{1 \text{ L disolución KBr}} = \mathbf{0,1 \text{ M}}$$

10.13. Al hacer reaccionar el dicromato de potasio con ácido clorhídrico se forma la correspondiente sal de cromo trivalente a la vez que se desprende un gas amarillo verdoso y se forman otros compuestos solubles en agua.

a) Escriba la ecuación ajustada por el método del ion-electrón.

b) ¿Cuántos mL de ácido clorhídrico del 37% y densidad  $1,19 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  se necesitarán para reaccionar con 7 g de dicromato de potasio?

c) ¿Qué volumen de gas, medido a  $20^\circ\text{C}$  y  $750 \text{ mmHg}$ , se formará en el proceso anterior?

(Dato. Constante  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

(Castilla y León 2003)

a) La ecuación química ajustada aparece en el problema propuesto en Galicia 2001.



b) Relacionando  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  con HCl:

$$7 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \frac{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{252 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \frac{14 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,389 \text{ mol HCl}$$

Como se dispone de HCl de riqueza 37%:

$$0,389 \text{ mol HCl} \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \frac{100 \text{ g HCl } 37\%}{37 \text{ g HCl}} \frac{1 \text{ mL HCl } 37\%}{1,19 \text{ g HCl } 37\%} = \mathbf{32,2 \text{ mL HCl } 37\%}$$

c) Relacionando  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  con  $\text{Cl}_2$ :

$$7 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \frac{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{252 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \frac{3 \text{ mol Cl}_2}{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,083 \text{ mol Cl}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{0,083 \text{ mol Cl}_2 (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (20+273) \text{ K}}{750 \text{ mmHg}} \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = \mathbf{2,0 \text{ L Cl}_2}$$

10.14. Al reaccionar estaño con ácido nítrico, el estaño se transforma en dióxido de estaño y se desprende óxido de nitrógeno (II), siendo  $\Delta_r H = -50 \text{ kJ}$ .

a) Escribe y ajusta la reacción.

b) Si el estaño forma parte de una aleación y de 1 kg de la misma se obtiene 0,382 kg de dióxido de estaño calcula el porcentaje de estaño en la aleación.

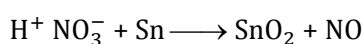
c) Calcula el calor que se desprende si reaccionan 20 g de estaño con 40 g de ácido nítrico.

(Asturias 2003)

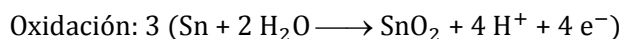
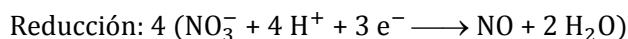
a) La ecuación a ajustar es:



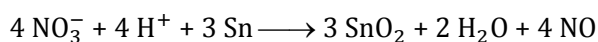
La ecuación iónica es:



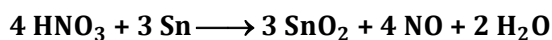
Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



La ecuación molecular final es:



b) Relacionando  $\text{SnO}_2$  con Sn y aleación se obtiene la riqueza de esta:

$$\frac{382 \text{ g SnO}_2}{1000 \text{ g aleación}} \frac{1 \text{ mol SnO}_2}{150,7 \text{ g SnO}_2} \frac{1 \text{ mol Sn}}{1 \text{ mol SnO}_2} \frac{118,7 \text{ g Sn}}{1 \text{ mol Sn}} 100 = \mathbf{50\% \text{ Sn}}$$

c) Como inicialmente existen las dos especies que intervienen en la reacción es preciso determinar cuál de ellas es el reactivo limitante. El número de moles de cada una es:

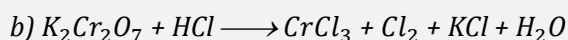
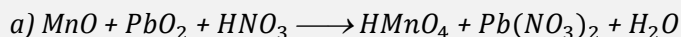
$$\left. \begin{array}{l} 20 \text{ g Sn} \frac{1 \text{ mol Sn}}{118,7 \text{ g Sn}} = 0,168 \text{ mol Sn} \\ 40 \text{ g HNO}_3 \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3} = 0,635 \text{ mol HNO}_3 \end{array} \right\} \longrightarrow \frac{0,635 \text{ mol HNO}_3}{0,168 \text{ mol Sn}} = 3,8$$

La relación molar es mayor que 4/3, lo que quiere decir que queda  $\text{HNO}_3$  sin reaccionar, por tanto, el **limitante es Sn**.

Relacionando Sn y la entalpía de la reacción se obtiene el calor desprendido:

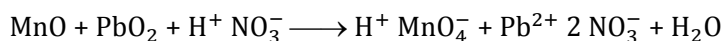
$$0,168 \text{ mol Sn} \frac{-50 \text{ kJ}}{3 \text{ mol Sn}} = \mathbf{-2,8 \text{ kJ}}$$

10.15. Ajusta por el método del ion-electrón y señala en cada caso la especie oxidante:

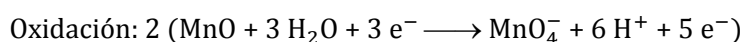
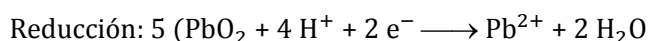


(Canarias 2004)

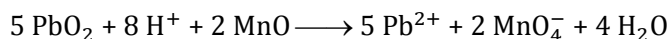
a) La ecuación iónica inicial es:



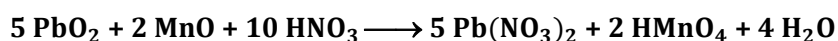
Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



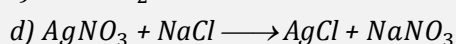
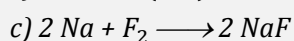
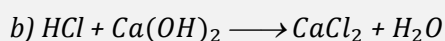
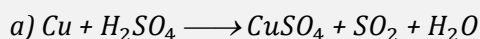
Añadiendo los iones que faltan ( $10 NO_3^-$  y  $2 H^+$ ) se obtiene la ecuación molecular final:



**PbO<sub>2</sub>** es el **oxidante**, la especie que gana electrones y **se reduce**.

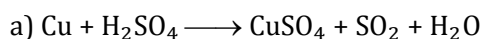
b) La ecuación química ajustada aparece en el problema propuesto en Galicia 2001 y la especie oxidante es **Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>**.

10.16. Dadas las siguientes reacciones, sin ajustar, justifica si son o no procesos redox. En caso afirmativo identifique la especie que se oxida y la que se reduce, así como la especie oxidante y la reductora:

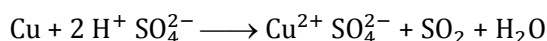


(Canarias 2004)

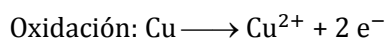
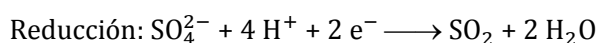
Serán procesos redox si en ellos las especies implicadas intercambian electrones.



La ecuación en forma iónica es:

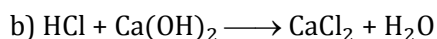


Las semirreacciones que tienen lugar son:

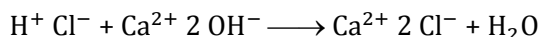


**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** es el **oxidante**, la especie que gana electrones y **se reduce**.

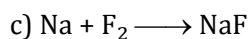
**Cu** es el **reductor**, la especie que cede electrones y **se oxida**.



La ecuación en forma iónica es:



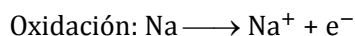
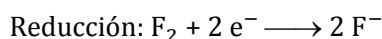
Ninguna de la especies presentes intercambia electrones, por tanto, **no se trata de un proceso redox.**



La ecuación en forma iónica es:

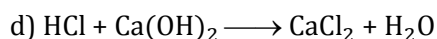


Las semirreacciones que tienen lugar son:



**F<sub>2</sub>** es el **oxidante**, la especie que gana electrones y **se reduce**.

**Na** es el **reductor**, la especie que cede electrones y **se oxida**.



La ecuación en forma iónica es:



Ninguna de la especies presentes intercambia electrones, por tanto, **no se trata de un proceso redox.**

10.17. Dados los potenciales estándar de los siguientes pares,  $E^\circ (\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,13 \text{ V}$  y  $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,79 \text{ V}$ . Indica cómo construir con ellos una pila, cuál será su nomenclatura, así como su potencial en condiciones normales.

(Canarias 2004)

Para construir una pila voltaica es preciso que la reacción que tenga lugar en ella sea espontánea, es decir, debe cumplirse que a presión y temperatura constantes,  $\Delta G < 0$ .

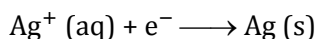
Una pila voltaica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, en ella, el par que presenta mayor potencial actúa como cátodo y el de menor como ánodo de forma que se obtiene que  $E_{\text{célula}}^\circ > 0$ .

El potencial normal de la célula se calcula mediante la siguiente expresión:

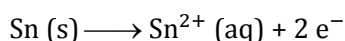
$$E_{\text{célula}}^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ$$

$$E_{\text{célula}}^\circ = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^\circ = (-0,79 \text{ V}) - (-0,13 \text{ V}) = \mathbf{0,92 \text{ V}}$$

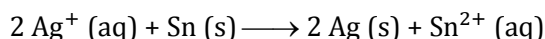
El **cátodo** es el electrodo en el que tiene lugar la semirreacción de reducción:



El **ánodo** es el electrodo en el que tiene lugar la semirreacción de oxidación:



Sumando ambas, se obtiene la reacción global:



Un esquema de la pila voltaica es:

Los electrones de la pila se dirigen de forma espontánea hacia potenciales crecientes, por tanto:

**Polo positivo:  $\text{Ag}^{+}/\text{Ag}$**

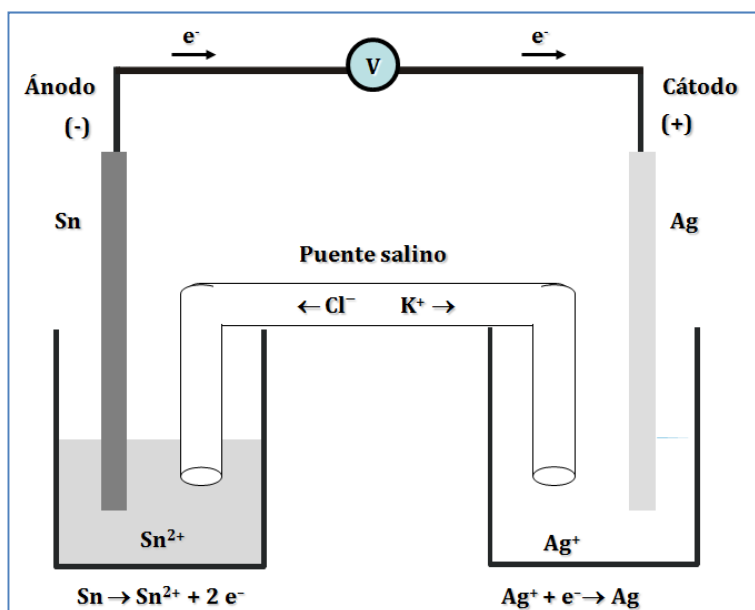
**Polo negativo:  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$**

$\text{Ag}^{+}$  es el **oxidante**, la especie que se reduce.

$\text{Sn}$  es el **reductor**, la especie que se oxida.

La notación de la pila es:

**$\text{Sn} / \text{Sn}^{2+} // \text{Ag}^{+} / \text{Ag}$**

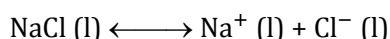


10.18. Una corriente de 10 A está circulando durante 120 min sobre cloruro de sodio fundido. Calcula el volumen de cloro, medido a 720 mmHg y 300 K, que se desprende en el ánodo.

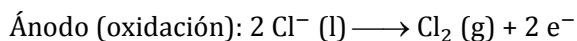
(Datos. Constante  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $1 F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

(Canarias 2004)

El cloruro de sodio fundido se encuentra disociado de acuerdo con la ecuación:



Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



La cantidad de corriente que circula por el sistema es:

$$Q = 10 \text{ A} \cdot 120 \text{ min} \cdot \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \cdot \frac{1 F}{96485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^{-}}{1 F} = 0,746 \text{ mol e}^{-}$$

Relacionando moles de  $\text{Cl}_2$  y de electrones:

$$0,746 \text{ mol e}^{-} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol e}^{-}} = 0,373 \text{ mol Cl}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{0,373 \text{ mol Cl}_2 (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) 300 \text{ K}}{720 \text{ mmHg}} \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 9,7 \text{ L Cl}_2$$

10.19. Al añadir virutas de cobre sobre una disolución de nitrato de mercurio (II),  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , se observa que, al cabo de poco tiempo, el cobre se recubre de una capa grisácea. Interpreta el fenómeno mediante una reacción química y ordena de mayor a menor los potenciales de los semisistemas  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  y  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}$ .

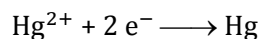
(Canarias 2004)

Si el cobre al introducirlo en una disolución de nitrato de mercurio (II) se recubre de una capa gris, quiere decir que tiene lugar una reacción espontánea. En ella, el par que presenta mayor potencial actúa como cátodo (oxidante) y el de menor como ánodo (reductor) de forma que se obtiene que  $E_{\text{célula}}^{\circ} > 0$ .

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes,  $\Delta G^{\circ} < 0$ .

La relación entre  $\Delta G^{\circ}$  y el potencial de la reacción,  $E^{\circ}$ , viene dado por la expresión,  $\Delta G^{\circ} = -n F E^{\circ}$ , de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que  $E^{\circ} > 0$ .

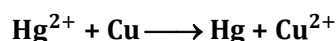
**Oxidante** la especie que sufre la semirreacción de reducción:



**Reductor** la especie que sufre la semirreacción de oxidación:



Sumando ambas, se obtiene la reacción global:



El potencial normal de la reacción se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E_{\text{célula}}^{\circ} = E_{\text{oxidante}}^{\circ} - E_{\text{reductor}}^{\circ}$$

$$E_{\text{célula}}^{\circ} = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} > 0 \quad \longrightarrow \quad E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^{\circ} > E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ}$$

Consultando la bibliografía:

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^{\circ} = 0,85 \text{ V} \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,34 \text{ V}$$

10.20. En San Cibrao (Lugo) se obtiene el aluminio en 512 cubas electrolíticas puestas en serie, la intensidad es  $1,45 \cdot 10^5 \text{ A}$  y el voltaje es 4,2 V por cuba electrolítica. El rendimiento es del 86%.

a) ¿Cuánto aluminio se produce en cada cuba cada día?

b) ¿Cuánta energía se consume por día solamente en el proceso químico de la electrólisis?

(Dato.  $1 F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

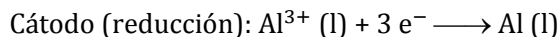
(Galicia 2004)

a) Si las cubas están montadas en serie, la cantidad de corriente que circula por todas ellas es la misma y se cumple que:



$$\Sigma V_i = \Sigma(I \cdot R_i)$$

La semirreacción para el aluminio es:



La cantidad de corriente que circula por una cuba diariamente es:

$$Q = 1,45 \cdot 10^5 \text{ A} \cdot 24 \text{ h} \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \frac{1 \text{ F}}{96485 \text{ C}} \frac{1 \text{ mol e}^{-}}{1 \text{ F}} = 1,30 \cdot 10^5 \text{ mol e}^{-}$$

Relacionando moles de Al y de electrones teniendo en cuenta un rendimiento del 86%:

$$1,30 \cdot 10^5 \text{ mol e}^{-} \frac{1 \text{ mol Al}}{3 \text{ mol e}^{-}} \frac{27 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} \frac{1 \text{ t Al}}{1,17 \cdot 10^6 \text{ g Al}} \frac{86 \text{ t Al (real)}}{100 \text{ t Al (teórico)}} = \mathbf{1,01 \text{ t Al}}$$

b) La potencia diaria consumida en las cubas es:

$$P = \Sigma(I \cdot V) = 512 \text{ cubas} \frac{4,2 \text{ V} \cdot 1,45 \cdot 10^5 \text{ A}}{\text{cuba}} = 3,12 \cdot 10^8 \text{ W}$$

La energía diaria consumida en las cubas es:

$$3,12 \cdot 10^8 \text{ W} \cdot 1 \text{ día} \frac{86400 \text{ s}}{1 \text{ día}} = \mathbf{2,69 \cdot 10^{13} \text{ J}}$$

Expresando el valor en kWh:

$$2,69 \cdot 10^{13} \text{ J} \frac{1 \text{ kWh}}{3,6 \cdot 10^6 \text{ J}} = \mathbf{7,46 \cdot 10^6 \text{ kW} \cdot \text{h}}$$

*10.21. La pila inventada por John Frederic Daniell (1790-1845), profesor del King's College de Londres, se construye mediante un electrodo de cinc sumergido en una disolución de sulfato de cinc y otro electrodo de cobre sumergido en una disolución de sulfato de cobre (II). Los electrodos se unen mediante un hilo conductor y las disoluciones mediante un puente salino. Suponga que las concentraciones de las disoluciones son 0,08 M para la de sulfato de cinc y 0,1 M para la de sulfato de cobre (II). Indique:*

- Cuál es el elemento que hace de cátodo y cuál de ánodo.*
- Cuál es la reacción de oxidación y cuál la de reducción (semipilas).*
- La notación correcta de la pila.*
- Cuál es la función específica del puente salino que conecta las disoluciones*

*(Datos. Potenciales estándar  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$   $E^\circ = 0,34 \text{ V}$ ;  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$   $E^\circ = -0,76 \text{ V}$ )*

*(Galicia 2004)*

a-b) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes,  $\Delta G^\circ < 0$ .

La relación entre  $\Delta G^\circ$  y el potencial de la reacción,  $E^\circ$ , viene dado por la expresión,  $\Delta G^\circ = -n F E^\circ$ , de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que  $E^\circ > 0$ .

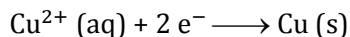
Una pila voltaica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, en ella, el par que presenta mayor potencial actúa como cátodo y el de menor como ánodo de forma que se obtiene que  $E_{\text{célula}}^\circ > 0$ . La fem o potencial de la pila es igual a:

El potencial normal de la célula se calcula mediante la siguiente expresión:

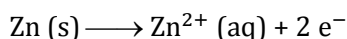
$$E_{\text{célula}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$$

$$E_{\text{célula}}^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = (0,34 \text{ V}) - (-0,76 \text{ V}) = \mathbf{1,10 \text{ V}}$$

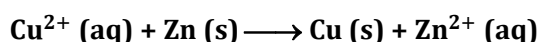
El **cátodo** es el electrodo en el que tiene lugar la semirreacción de reducción:



El **ánodo** es el electrodo en el que tiene lugar la semirreacción de oxidación:



Sumando ambas, se obtiene la reacción global:



c) Un esquema de la pila voltaica es:

Los electrones de la pila se dirigen de forma espontánea hacia potenciales crecientes, por tanto:

**Polo positivo:  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$**

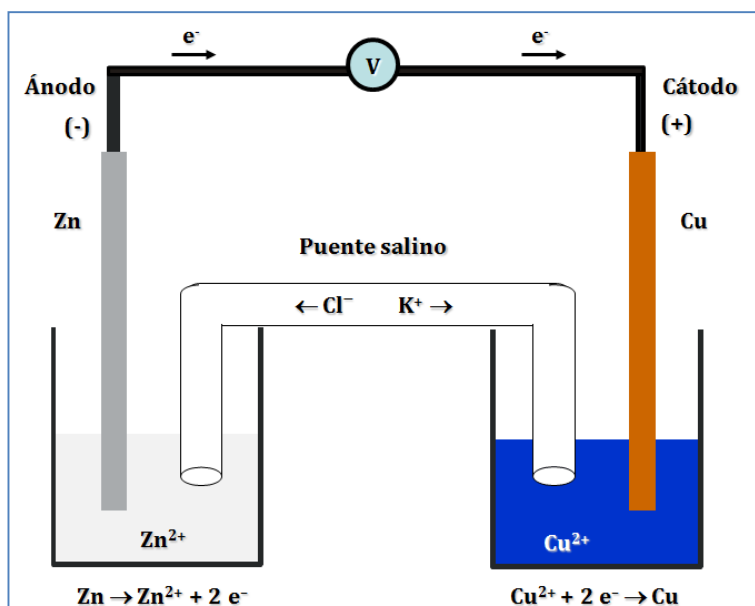
**Polo negativo:  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$**

**$\text{Cu}^{2+}$  es el oxidante, la especie que se reduce.**

**Zn es el reductor, la especie que se oxida.**

La notación de la pila es:

**$\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$**



d) La función del puente salino es conectar ambas semipilas de forma que se cierre el circuito y los electrones circulen libremente dentro del mismo.

10.22. Una muestra de 3,00 g de una aleación de cromo se disolvió en ácido, de modo que todo el cromo se oxidó a  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Este ion se redujo a  $\text{Cr}^{3+}$  en medio básico, para lo cual se necesitaron 3,09 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . El ion  $\text{SO}_3^{2-}$ , que actuó como reductor, se oxidó a  $\text{SO}_4^{2-}$ .

a) Escribe la ecuación iónica ajustada correspondiente a la reducción del  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

b) ¿Cuántos moles de  $\text{CrO}_4^{2-}$  reaccionaron con el  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ?

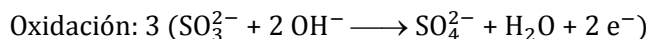
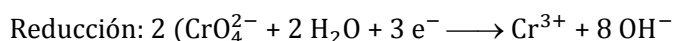
c) ¿Qué riqueza en cromo tenía la aleación inicial?

(Asturias 2004)

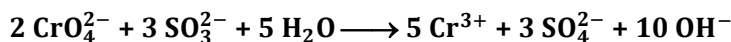
a) La ecuación a ajustar es:



Las semirreacciones son:



La ecuación global es:



b) Relacionando  $\text{SO}_3^{2-}$  con  $\text{CrO}_4^{2-}$ :

$$3,09 \text{ g SO}_3^{2-} \frac{1 \text{ mol SO}_3^{2-}}{80 \text{ g SO}_3^{2-}} \frac{2 \text{ mol CrO}_4^{2-}}{3 \text{ mol SO}_3^{2-}} = \mathbf{0,026 \text{ mol CrO}_4^{2-}}$$

c) Relacionando  $\text{CrO}_4^{2-}$  con aleación:

$$\frac{0,026 \text{ mol CrO}_4^{2-}}{3 \text{ g aleación}} \frac{1 \text{ mol Cr}}{1 \text{ mol CrO}_4^{2-}} \frac{52 \text{ g Cr}}{1 \text{ mol Cr}} 100 = \mathbf{45\% \text{ Cr}}$$

10.23. Dados los potenciales estándar de los siguientes pares,  $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$  y  $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ :

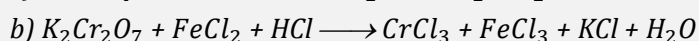
a) Haz un esquema de la pila que se podría formar indicando todos sus componentes y el sentido en el que circulan los electrones.

b) Calcula el valor de  $E_{\text{pila}}^\circ$  y representa la notación de la pila.

(Canarias 2005)

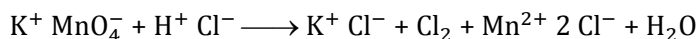
Este problema está resuelto en el propuesto en Galicia 2004.

10.24. Ajusta las siguientes reacciones por el método del ion-electrón e indica en cada caso cuál es el oxidante y cuál el reductor:

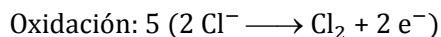
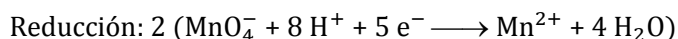


(Canarias 2005)

a) La ecuación iónica es:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



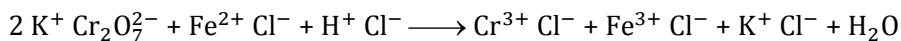
Añadiendo los iones que faltan ( $6 \text{Cl}^-$  y  $2 \text{K}^+$ ) se obtiene la ecuación molecular final:



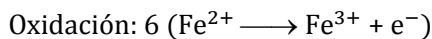
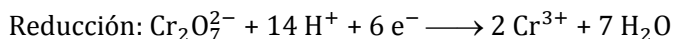
$\text{MnO}_4^-$  es el **oxidante**, la especie que gana electrones y **se reduce**.

$\text{Cl}^-$  es el **reductor**, la especie que cede electrones y **se oxida**.

b) La ecuación iónica es:



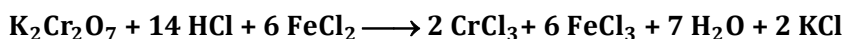
Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



Añadiendo los iones que faltan ( $26 \text{Cl}^-$  y  $2 \text{K}^+$ ) se obtiene la ecuación molecular final:



$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  es el **oxidante**, la especie que gana electrones y **se reduce**.

$\text{Fe}^{2+}$  es el **reductor**, la especie que cede electrones y **se oxida**.

10.25. Se quiere hacer un recubrimiento de una superficie con cromo (cromado) y para ello se dispone de una disolución ácida que contiene  $\text{CrO}_3$ . Se pide:

a) Escribe la semirreacción de reducción de  $\text{CrO}_3$  a  $\text{Cr}$  (s) en medio ácido.

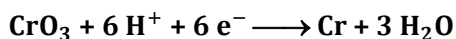
b) ¿Cuántos gramos de cromo se depositarían al pasar una carga de  $1,0 \cdot 10^4 \text{ C}$ ?

c) ¿Cuánto tiempo tardará en depositarse un gramo de cromo utilizando una corriente de  $6 \text{ A}$ ?

(Dato.  $1 \text{ F} = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

(Canarias 2005)

a) La semirreacción de reducción es:



b) Relacionando moles de electrones y Cr:

$$1,0 \cdot 10^4 \text{ C} \frac{1 \text{ F}}{96485 \text{ C}} \frac{1 \text{ mol e}^-}{1 \text{ F}} \frac{1 \text{ mol Cr}}{6 \text{ mol e}^-} \frac{52 \text{ g Cr}}{1 \text{ mol Cr}} = \mathbf{0,9 \text{ g Cr}}$$

c) Relacionando Cr y cantidad de corriente:

$$1 \text{ g Cr} \frac{1 \text{ mol Cr}}{52 \text{ g Cr}} \frac{6 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Cr}} \frac{96485 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} = 11133 \text{ C}$$

El tiempo necesario con una corriente de  $6 \text{ A}$  es:

$$t = \frac{11133 \text{ C}}{6 \text{ A}} \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = \mathbf{30,9 \text{ min}}$$

10.26. a) Justifica si los elementos químicos: plata, cobre, cadmio, cinc y magnesio, se disuelven en una disolución 0,1 M de ácido clorhídrico, a partir de los siguientes potenciales normales de reducción  $E^\circ$ :

$(Ag^+/Ag) = 0,80\text{ V}$ ;  $(Cu^{2+}/Cu) = 0,34\text{ V}$ ;  $(Cd^{2+}/Cd) = -0,40\text{ V}$ ;  $(Zn^{2+}/Zn) = -0,76\text{ V}$ ;  $(Mg^{2+}/Mg) = -2,37\text{ V}$ .

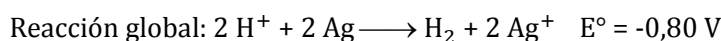
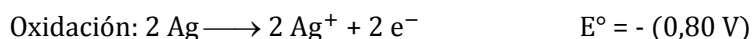
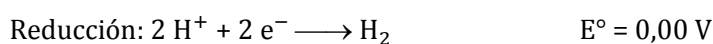
b) Ordena, justificando la respuesta, los iones anteriores de más a menos oxidante.

(Canarias 2006)

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes,  $\Delta G^\circ < 0$ .

La relación entre  $\Delta G^\circ$  y el potencial de la reacción,  $E^\circ$ , viene dado por la expresión,  $\Delta G^\circ = -n F E^\circ$ , de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que  $E^\circ > 0$ .

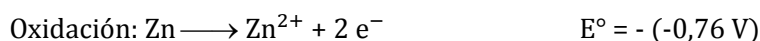
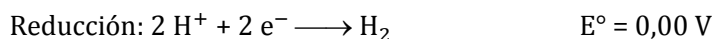
a) Para la reacción entre HCl y Ag las semirreacciones que tienen lugar son:



La no espontaneidad del proceso queda confirmada por los valores de  $E^\circ < 0$  y de  $\Delta G^\circ > 0$ , por tanto, **el Ag no se disuelve en HCl**.

▪ De la misma forma, con el Cu ( $E^\circ = 0,34\text{ V}$ ) también se obtiene que  $E^\circ < 0$  y de  $\Delta G^\circ > 0$ , por tanto, **el Cu no se disuelve en HCl**.

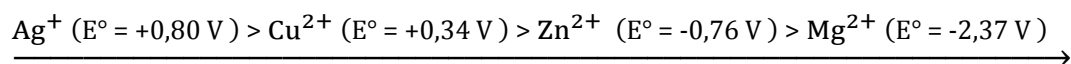
▪ Para la reacción entre HCl y Zn las semirreacciones que tienen lugar son:



La espontaneidad del proceso queda confirmada por los valores de  $E^\circ > 0$  y de  $\Delta G^\circ < 0$ , por tanto, **el Zn se disuelve en HCl**.

▪ De la misma forma, con el Mg ( $E^\circ = -2,37\text{ V}$ ) también se obtiene que  $E^\circ > 0$  y de  $\Delta G^\circ < 0$ , por tanto, **el Mg se disuelve en HCl**.

b) Los iones son tanto más oxidantes cuanto mayor es su potencial de reducción. Los iones dados ordenados por poder oxidante decreciente son:



10.27. A partir de siguientes potenciales normales de reducción:  
 $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{F}_2/\text{F}^-) = 2,87 \text{ V}$  y  $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$ . Indica justificando las respuestas con las reacciones que tienen lugar, las siguientes cuestiones:

a) ¿Puede reducir el cinc a los cationes plata?

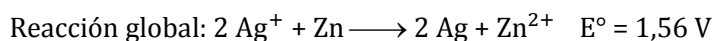
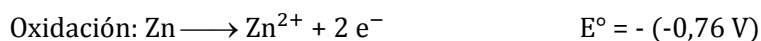
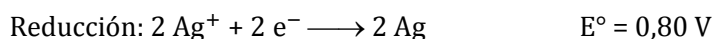
b) ¿Puede oxidar el cloro a los iones fluoruro?

(Canarias 2006)

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes,  $\Delta G^\circ < 0$ .

La relación entre  $\Delta G^\circ$  y el potencial de la reacción,  $E^\circ$ , viene dado por la expresión,  $\Delta G^\circ = -n F E^\circ$ , de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que  $E^\circ > 0$ .

a) Para la reacción entre Zn y  $\text{Ag}^+$  las semirreacciones que tienen lugar son:

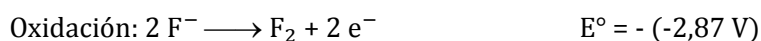
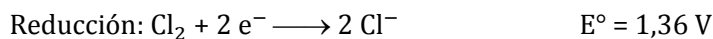


La variación de energía libre de Gibbs,  $\Delta G^\circ$ , del proceso es:

$$\Delta G^\circ = -2 \text{ mol} \frac{96485 \text{ C}}{\text{mol}} 1,56 \text{ V} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = \mathbf{-301 \text{ kJ}}$$

**La espontaneidad del proceso queda confirmada por los valores de  $E^\circ > 0$  y de  $\Delta G^\circ < 0$ .**

b) Para la reacción entre  $\text{Cl}_2$  y  $\text{F}^-$  las semirreacciones que tienen lugar son:



La variación de energía libre de Gibbs,  $\Delta G^\circ$ , del proceso es:

$$\Delta G^\circ = -2 \text{ mol} \frac{96485 \text{ C}}{\text{mol}} (-1,51 \text{ V}) \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = \mathbf{291,3 \text{ kJ}}$$

**La no espontaneidad del proceso queda confirmada por los valores de  $E^\circ < 0$  y de  $\Delta G^\circ > 0$ .**

10.28. Dados los potenciales estándar de los siguientes pares:

a)  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$  y  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ .

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

c)  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$  y  $E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,05 \text{ V}$ .

Indica, en caso, las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo, así como la fuerza electromotriz de las células galvánicas.

(Canarias 2006)

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes,  $\Delta G^\circ < 0$ .

La relación entre  $\Delta G^\circ$  y el potencial de la reacción,  $E^\circ$ , viene dado por la expresión,  $\Delta G^\circ = -n F E^\circ$ , de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que  $E^\circ > 0$ .

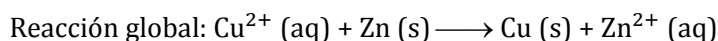
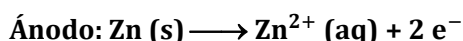
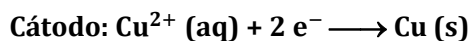
Una célula galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, en ella, el par que presenta mayor potencial actúa como cátodo y el de menor como ánodo de forma que se obtiene que  $E_{\text{célula}}^\circ > 0$ . La fem o potencial de la célula se calcula mediante la expresión:

$$E_{\text{célula}}^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ$$

Cátodo es el electrodo en el que tiene lugar la semirreacción de reducción.

Ánodo es el electrodo en el que tiene lugar la semirreacción de oxidación.

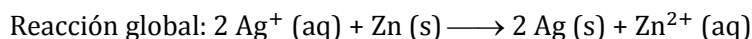
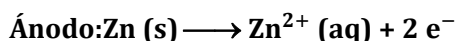
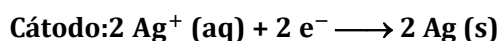
a) Reacción entre  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  y  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$



La fem de la célula es:

$$E_{\text{célula}}^\circ = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = (0,34 \text{ V}) - (-0,76 \text{ V}) = \mathbf{1,10 \text{ V}}$$

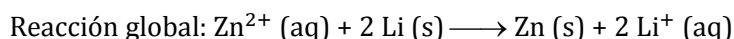
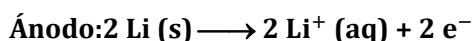
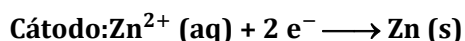
b) Reacción entre  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  y  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$



La fem de la célula es:

$$E_{\text{célula}}^\circ = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = (0,80 \text{ V}) - (-0,76 \text{ V}) = \mathbf{1,56 \text{ V}}$$

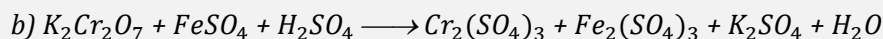
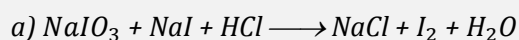
c) Reacción entre  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  y  $\text{Li}^+/\text{Li}$



La fem de la célula es:

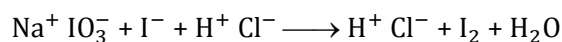
$$E_{\text{célula}}^\circ = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ - E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^\circ = (-0,76 \text{ V}) - (-3,05 \text{ V}) = \mathbf{2,29 \text{ V}}$$

10.29. Ajusta las siguientes reacciones por el método del ion-electrón e indica en cada caso cuál es el oxidante y cuál el reductor:

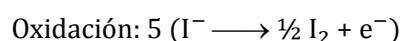
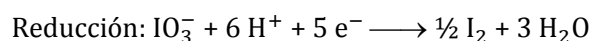


(Canarias 2006)

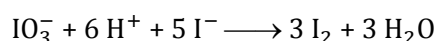
a) La ecuación iónica es:



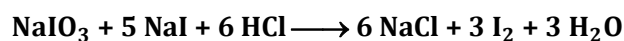
Las semirreacciones son:



La ecuación global es:



Añadiendo los iones que faltan (6  $\text{Cl}^-$  y 6  $\text{Na}^+$ ) se obtiene la ecuación molecular final:



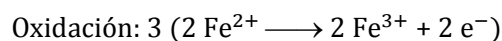
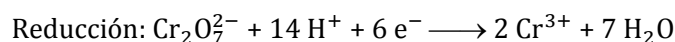
$\text{IO}_3^-$  es el **oxidante**, la especie que gana electrones y se reduce.

$\text{I}^-$  es el **reductor**, la especie que cede electrones y se oxida.

b) La ecuación iónica es:



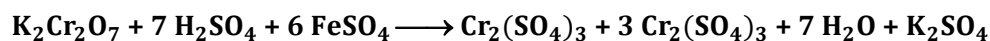
Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



Añadiendo los iones que faltan (13  $\text{SO}_4^{2-}$  y 2  $\text{K}^+$ ) se obtiene la ecuación molecular final:



$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  es el **oxidante**, la especie que gana electrones y se reduce.

$\text{Fe}^{2+}$  es el **reductor**, la especie que cede electrones y se oxida.



10.30. Si se añade cobre en polvo sobre una disolución acuosa de nitrato de plata 1 M se observa un ligero depósito de color gris y una progresiva intensificación del color azul.

a) ¿Qué reacción se produce?

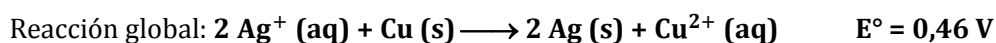
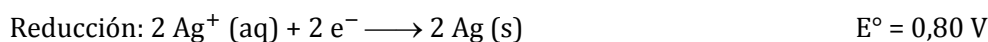
b) Calcula la variación de la energía libre y explica si el proceso es espontáneo.

c) Explica como construirías una pila cobre-plata si dispones de: hilo de plata, hilo de cobre disolución 1 M de sulfato de cobre (II) y disolución 1 M de nitrato de plata. La explicación debe incluir: la reacción que se produce el sentido en que circulan los electrones, el ánodo, el cátodo y la fuerza electromotriz o potencial de la pila.

Datos.  $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ ;  $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ .

(Galicia 2006)

a) En la reacción entre  $\text{Cu (s)}$  y  $\text{Ag}^+ (\text{aq})$  las semirreacciones que tienen lugar son:



b) La variación de energía libre de Gibbs,  $\Delta G^\circ$ , del proceso es:

$$\Delta G^\circ = -2 \text{ mol} \frac{96485 \text{ C}}{\text{mol}} (0,46 \text{ V}) \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -88,8 \text{ kJ}$$

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes,  $\Delta G^\circ < 0$ .

La relación entre  $\Delta G^\circ$  y el potencial de la reacción,  $E^\circ$ , viene dado por la expresión,  $\Delta G^\circ = -n F E^\circ$ , de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que  $E^\circ > 0$ .

Una pila voltaica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, en ella, el par que presenta mayor potencial actúa como cátodo y el de menor como ánodo de forma que se obtiene que  $E_{\text{célula}}^\circ > 0$ . La fem o potencial de la pila es igual a:

c) Un esquema de la pila voltaica es:

Los electrones de la célula se dirigen de forma espontánea hacia potenciales crecientes, por tanto:

**Polo positivo:  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$**

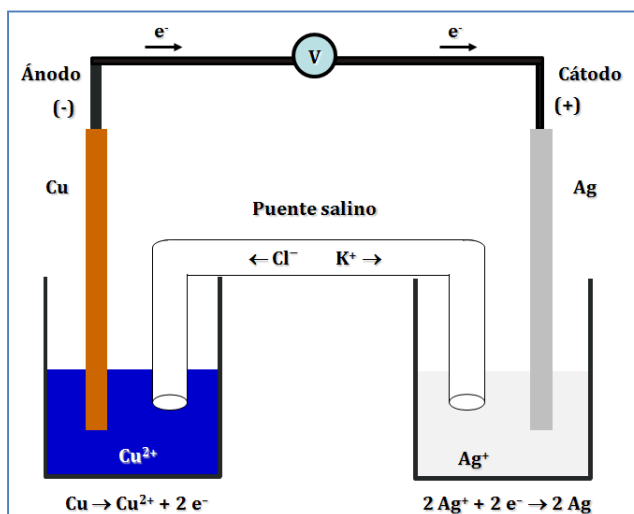
**Polo negativo:  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$**

**$\text{Ag}^+$  es el oxidante, la especie que se reduce.**

**$\text{Cu}$  es el reductor, la especie que se oxida.**

La notación de la pila es:

**$\text{Cu} / \text{Cu}^{2+} // \text{Ag}^+ / \text{Ag}$**



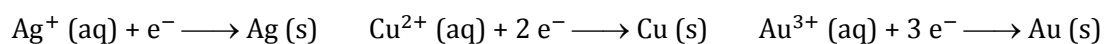
10.31. Se montan en serie tres cubas electrolíticas. La primera contiene una solución de nitrato de  $\text{AgNO}_3$ ; la segunda, una solución de  $\text{CuSO}_4$ ; y la tercera, una solución de  $\text{AuCl}_3$ . Al cabo de un cierto tiempo de circular una corriente continua, se han depositado 5,40 g de Ag en el cátodo de la primera cuba electrolítica.

- Calcule el número de átomos de Cu depositados en el cátodo de la segunda cuba electrolítica.
- Calcule la masa de Au depositada en el cátodo de la tercera cuba.
- Dibuje un esquema del montaje.
- En la nutrición parenteral, que se administra en algunos enfermos por vía intravenosa, se necesita suministrar oligoelementos del tipo del ion  $\text{Cu}^{2+}$ . Sabiendo que el pH de la sangre es de 7,4; y siendo conscientes de que hay que evitar la precipitación del  $\text{Cu}^{2+}$  en forma de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  en la sangre. ¿Cuál debe ser la concentración máxima de  $\text{Cu}^{2+}$  libre en la sangre?

(Datos. Número de Avogadro =  $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;  $K_{ps} = 2,2 \cdot 10^{-20}$ )

(Galicia 2007)

a) Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones que se producen en los cátodos de las cubas son:



Como las tres cubas se encuentran conectadas en serie pasa la misma cantidad de corriente por ellas y, por tanto, a partir de la masa de plata depositada en la primera cuba se puede calcular lo que se deposita en las siguientes:

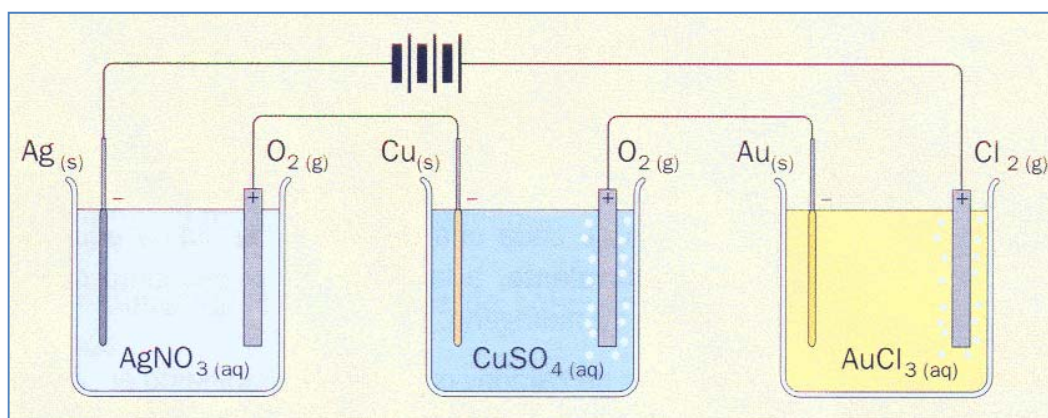
$$5,40 \text{ g Ag} \frac{1 \text{ mol Ag}}{107,9 \text{ g Ag}} \frac{1 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Ag}} \frac{1 \text{ F}}{1 \text{ mol e}^-} = 0,05 \text{ F}$$

$$0,05 \text{ F} \frac{1 \text{ mol e}^-}{1 \text{ F}} \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol e}^-} \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomo Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = \mathbf{1,51 \cdot 10^{22} \text{ átomo Cu}}$$

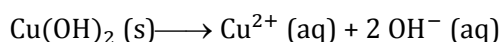
b) La masa de Au depositado es:

$$0,05 \text{ F} \frac{1 \text{ mol e}^-}{1 \text{ F}} \frac{1 \text{ mol Au}}{3 \text{ mol e}^-} \frac{197 \text{ g Au}}{1 \text{ mol Au}} = \mathbf{3,29 \text{ g Au}}$$

c) Un esquema del montaje es:



d) La ecuación química correspondiente a la disolución del  $\text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{s})$  es:



La expresión del producto de solubilidad es:

$$K_{ps} = [\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

Teniendo en cuenta que el pH de la sangre es 7,4 el valor del pOH es:

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 7,4 = 6,6$$

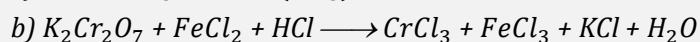
A partir de este valor se obtiene el de  $[\text{OH}^-]$ :

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} \longrightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-6,6} \text{ M}$$

Sustituyendo en la expresión de  $K_{ps}$  se puede obtener  $[\text{Cu}^{2+}]$  máxima en sangre:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{2,2 \cdot 10^{-20}}{(10^{-6,6})^2} = 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

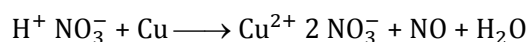
10.32. Ajusta las siguientes reacciones por el método del ion-electrón, indicando las semirreacciones de oxidación y reducción, así como, el agente oxidante y reductor:



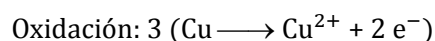
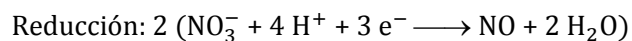
(Canarias 2007)

a) La ecuación iónica es:

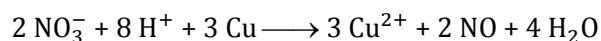
La ecuación iónica es:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



Añadiendo los iones que faltan ( $6 \text{NO}_3^-$ ) se obtiene la ecuación molecular final:



$\text{NO}_3^-$  es el **oxidante**, la especie que gana electrones y se reduce.

**Cu** es el **reductor**, la especie que cede electrones y se oxida.

b) Este problema se encuentra resuelto en Canarias 2005.

10.33. Escribe y ajusta las reacciones que tienen lugar en los siguientes casos:

a) Si se introduce una barra de hierro en una disolución de nitrato de plata.

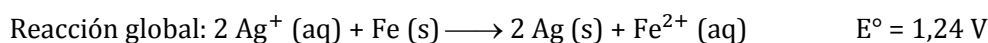
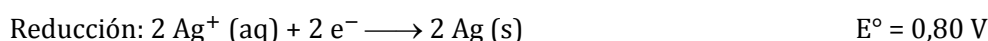
b) Si se mezcla una disolución de permanganato potásico en medio ácido con otra de cloruro de estaño.

(Datos.  $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$ ;  $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ ;  $E^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,51 \text{ V}$ ;  $E^\circ (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = +0,15 \text{ V}$ )

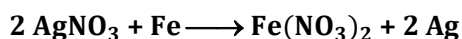
(Canarias 2007)

a) Si se introduce una barra de Fe en una disolución de  $\text{AgNO}_3$ , como  $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) > E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ , la sustancia que tiene mayor potencial de reducción,  $\text{Ag}^+$ , se comporta como agente oxidante y se reduce a Ag, mientras que el Fe se oxida a  $\text{Fe}^{2+}$ .

Las semirreacciones que tienen lugar son:

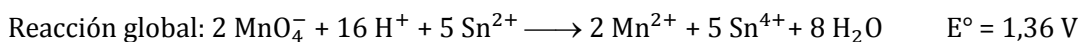
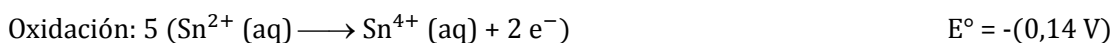
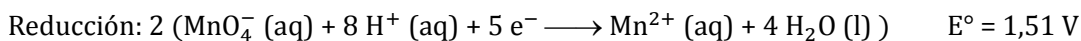


Añadiendo los iones que faltan ( $2 \text{ NO}_3^-$ ) se obtiene la ecuación final:

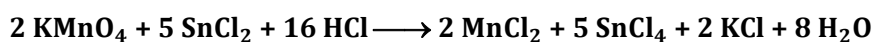


b) Si se mezcla una disolución de  $\text{KMnO}_4$  en medio ácido con otra disolución de  $\text{SnCl}_2$ , como  $E^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) > E^\circ (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$ , la sustancia que tiene mayor potencial de reducción,  $\text{MnO}_4^-$ , se comporta como agente oxidante y se reduce a  $\text{Mn}^{2+}$ , mientras que el  $\text{Sn}^{2+}$  se oxida a  $\text{Sn}^{4+}$ .

Las semirreacciones que tienen lugar son:



Añadiendo los iones que faltan ( $2 \text{ K}^+$  y  $26 \text{ Cl}^-$ ) se obtiene la ecuación final:



10.34. Dadas las siguientes pilas cuyas notaciones son respectivamente:



Se pide:

a) Dibuja un esquema de cada una de las pilas indicando, en cada caso, la composición de la disolución que actúa como puente salino.

b) Indica en cada caso las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo.

c) Calcular la fem,  $E_{\text{célula}}^\circ$ , de las celdas voltaicas indicadas.

(Datos.  $E^\circ (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$ ;  $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$ ;  $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ ;  $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$ )

(Canarias 2007)

▪ Para la pila  $\text{Ni (s) / Ni}^{2+} \text{ (aq) // Ag}^+ \text{ (aq) / Ag (s)}$

a) Como  $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) > E^\circ (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$ , la sustancia que tiene mayor potencial de reducción,  $\text{Ag}^+$ , se comporta como agente oxidante y se reduce a  $\text{Ag}$ , mientras que el  $\text{Ni}$  se oxida a  $\text{Ni}^{2+}$ .

Los electrones de la célula se dirigen de forma espontánea hacia potenciales crecientes, por tanto:

**Polo positivo:  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$**

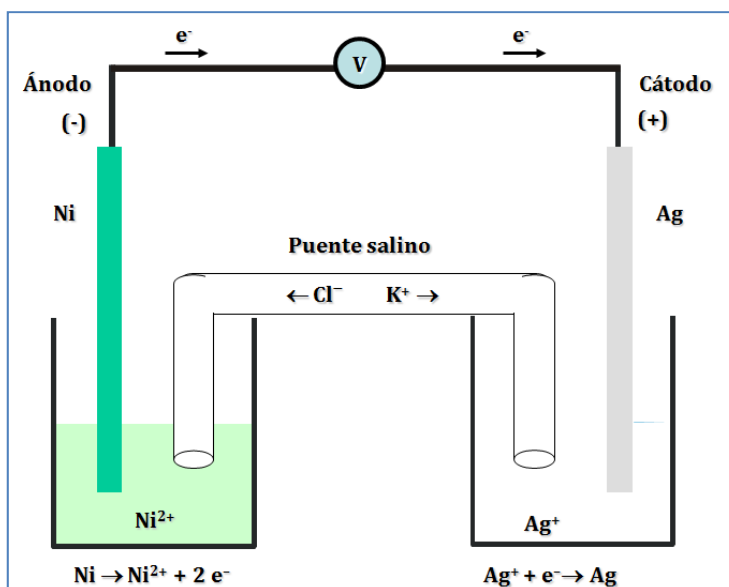
**Polo negativo:  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$**

$\text{Ag}^+$  es el oxidante, la especie que se reduce.

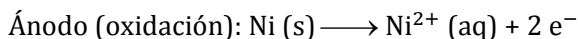
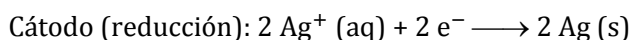
$\text{Ni}$  es el reductor, la especie que se oxida.

La notación de la pila es:

**$\text{Ni / Ni}^{2+} // \text{Ag}^+ / \text{Ag}$**



b) Las semirreacciones en cada electrodo son:



c) La fem de la célula se calcula mediante la expresión:

$$E_{\text{célula}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$$

$$E_{\text{célula}}^{\circ} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ}$$

$$E_{\text{célula}}^{\circ} = (0,80 \text{ V}) - (-0,25 \text{ V}) = \mathbf{1,15 \text{ V}}$$

▪ Para la célula  $\text{Zn (s) / Zn}^{2+} \text{ (aq) // Cu}^{2+} \text{ (aq) / Cu (s)}$  (Resuelto en Galicia 2004).

10.35. Se hace pasar una corriente de 0,452 A durante 1,5 h a través de una celda de electrólisis que contiene  $\text{CaCl}_2$  fundido. Se pide:

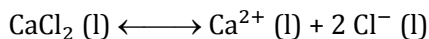
a) Escribe las reacciones que tiene lugar en el ánodo y en el cátodo.

b) ¿Qué cantidad de calcio se deposita?

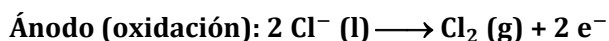
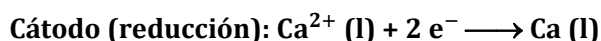
(Dato. Constante  $F = 96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

(Canarias 2007)

a) El cloruro de calcio en disolución acuosa se encuentra disociado de acuerdo con la ecuación:



Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:



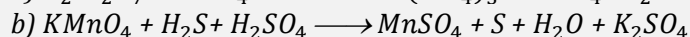
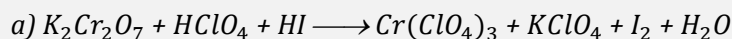
b) La cantidad de corriente que circula por la celda es:

$$Q = 0,452 \text{ A} \cdot 1,5 \text{ h} \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} = 2441 \text{ C}$$

Relacionando la cantidad de corriente con la sustancia depositada:

$$2441 \text{ C} \frac{1 \text{ mol e}^{-}}{96485 \text{ C}} \frac{1 \text{ mol Ca}}{2 \text{ mol e}^{-}} \frac{40 \text{ g Ca}}{1 \text{ mol Ca}} = \mathbf{0,506 \text{ g Ca}}$$

10.36. Ajusta las siguientes reacciones por el método del ion-electrón, indicando las semirreacciones de oxidación y reducción, así como, el agente oxidante y reductor:

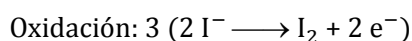
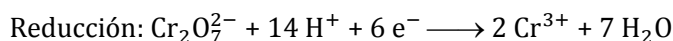


(Canarias 2008)

a) La ecuación iónica inicial es:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



Añadiendo los iones que faltan ( $8 \text{ClO}_4^{-}$  y  $2 \text{K}^{+}$ ) se obtiene la ecuación molecular final:



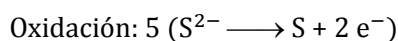
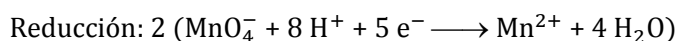
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  es el **oxidante**, la especie que gana electrones y se reduce.

$\text{I}^{-}$  es el **reductor**, la especie que cede electrones y se oxida.

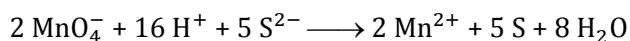
b) La ecuación iónica es:



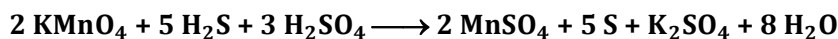
Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



Añadiendo los iones que faltan ( $3 \text{SO}_4^{2-}$  y  $2 \text{K}^+$ ) se obtiene la ecuación molecular final:



$\text{MnO}_4^-$  es el **oxidante**, la especie que gana electrones y se reduce.

$\text{S}^{2-}$  es el **reductor**, la especie que cede electrones y se oxida.

10.37. De los siguientes metales: Al, Fe, Ag, Au y Ni, justifica cuáles reaccionarán espontáneamente con iones  $\text{Cu}^{2+}$ . Escribe las reacciones que se produzcan.

(Datos.  $E^\circ (\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$ ;  $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ ;  $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ ;  $E^\circ (\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,50 \text{ V}$ ;  $E^\circ (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$ ;  $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ )

(Canarias 2008)

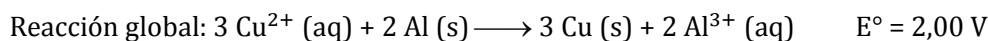
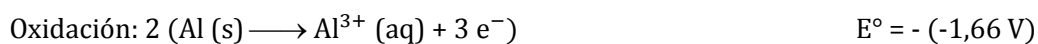
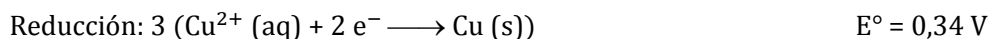
Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes,  $\Delta G^\circ < 0$ .

La relación entre  $\Delta G^\circ$  y el potencial de la reacción,  $E^\circ$ , viene dado por la expresión,  $\Delta G^\circ = -n F E^\circ$ , de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que  $E^\circ > 0$ .

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:



Las semirreacciones que tienen lugar son:

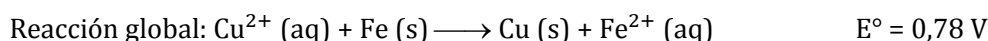
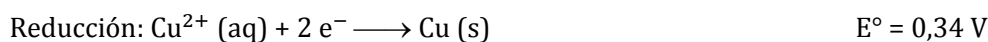


Es una reacción en la que  $E^\circ > 0$ , entonces  $\Delta G^\circ < 0$ , y la reacción es **espontánea**.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:



Las semirreacciones que tienen lugar son:

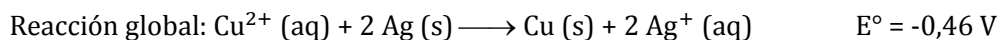
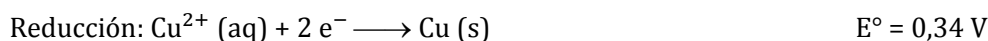


Es una reacción en la que  $E^\circ > 0$ , entonces  $\Delta G^\circ < 0$ , y la reacción es **espontánea**.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:



Las semirreacciones que tienen lugar son:

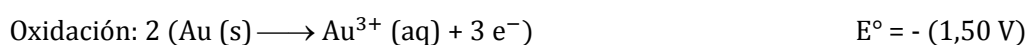
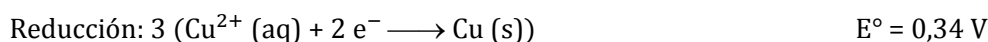


Es una reacción en la que  $E^{\circ} < 0$ , entonces  $\Delta G^{\circ} > 0$ , y la reacción es **no espontánea**.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:



Las semirreacciones que tienen lugar son:

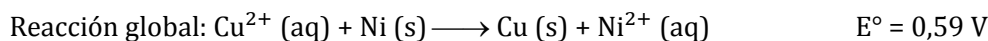
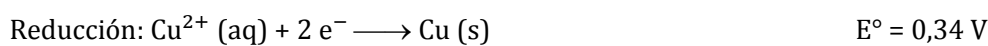


Es una reacción en la que  $E^{\circ} < 0$ , entonces  $\Delta G^{\circ} > 0$ , y la reacción es **no espontánea**.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:



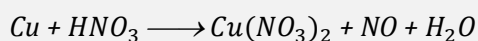
Las semirreacciones que tienen lugar son:



Es una reacción en la que  $E^{\circ} > 0$ , entonces  $\Delta G^{\circ} < 0$ , y la reacción es **espontánea**.

Por tanto, sólo reaccionarán con  $\text{Cu}^{2+}$  aquellos metales que tengan un **potencial de reducción inferior a 0,34 V**, es decir, Al, Fe y Ni.

*10.38. Considera la reacción:*



*a) Ajusta la reacción por el método del ion-electrón.*

*b) ¿Qué volumen de NO (medido a 1 atm y 273 K) se desprenderá si se oxidan 2,50 g de cobre metálico?*

*(Canarias 2008)*

a) Este problema se encuentra resuelto en Canarias 2007.



b) Relacionando Cu y NO:

$$2,50 \text{ g Cu} \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} \frac{2 \text{ mol NO}}{3 \text{ mol Cu}} \frac{22,4 \text{ L NO}}{1 \text{ mol NO}} = \mathbf{0,59 \text{ L NO}}$$



10.39. La reacción del peróxido de bario con ácido sulfúrico en condiciones adecuadas conduce a la formación de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno (agua oxigenada) y un precipitado de sulfato de bario.

La disolución acuosa de peróxido de hidrógeno se valora con permanganato de potasio en medio sulfúrico.

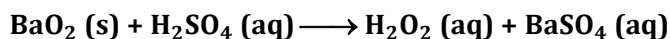
a) Escribir y ajustar la reacción de obtención del  $\text{H}_2\text{O}_2$  acuoso.

b) Escribir y ajustar la reacción de oxidación-reducción que tiene lugar en el proceso de valoración, sabiendo que entre los productos de la reacción se desprende oxígeno molecular ( $\text{O}_2$ ) y se forma sulfato de manganeso (II).

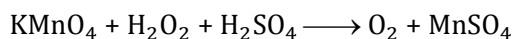
c) Calcular el rendimiento de la reacción de obtención del agua oxigenada si se parte de 20 g de  $\text{BaO}_2$  y el volumen de oxígeno producido durante la valoración, medido en condiciones normales, es de 1 L.

(Castilla y León 2008)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la obtención del  $\text{H}_2\text{O}_2$  es:



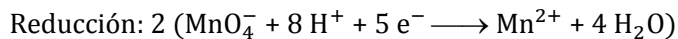
b) La ecuación molecular correspondiente a la reacción de oxidación-reducción entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{KMnO}_4$  es:



La ecuación iónica es:



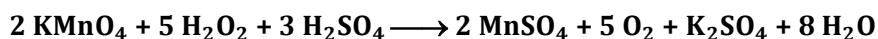
Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



Añadiendo los iones que faltan ( $3 \text{SO}_4^{2-}$  y  $2 \text{K}^+$ ) se obtiene la ecuación molecular final:



c) Relacionando  $\text{BaO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

$$20 \text{ g BaO}_2 \frac{1 \text{ mol BaO}_2}{169,3 \text{ g BaO}_2} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{1 \text{ mol BaO}_2} \frac{1 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2} \frac{22,4 \text{ L O}_2}{1 \text{ mol O}_2} = 2,6 \text{ L O}_2$$

El rendimiento del proceso es:

$$\frac{1,0 \text{ L O}_2 (\text{real})}{2,6 \text{ L O}_2 (\text{teórico})} 100 = \mathbf{38,5\%}$$

10.40. Cuando reacciona el cromato de potasio con el ácido clorhídrico puede obtenerse cloruro de cromo (III), a la vez que se forma un gas amarillo-verdoso y otros compuestos solubles en agua.

a) Ajuste la reacción por el método del ion-electrón.

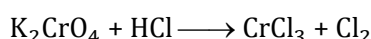
b) ¿Cuántos mL de ácido clorhídrico del 37% y densidad relativa 1,19 serán necesarios para la reacción con 7 g de cromato?

c) ¿Qué volumen de gas, medido a 20°C se formará en el caso anterior?

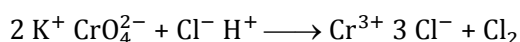
(Dato: Constante  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

(Castilla y León 2008)

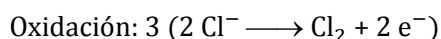
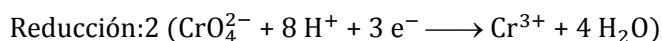
a) Teniendo en cuenta que el gas amarillo-verdoso que se desprende es el  $\text{Cl}_2$ , la ecuación a ajustar es:



La ecuación iónica inicial es:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



Añadiendo los iones que faltan ( $10 \text{Cl}^-$  y  $2 \text{K}^+$ ) se obtiene la ecuación molecular final:



b) Relacionando el cromato con HCl:

$$7 \text{ g CrO}_4^{2-} \frac{1 \text{ mol CrO}_4^{2-}}{116 \text{ g CrO}_4^{2-}} \frac{16 \text{ mol HCl}}{2 \text{ mol CrO}_4^{2-}} = 0,483 \text{ mol HCl}$$

Como se dispone de HCl de riqueza 37%:

$$0,483 \text{ mol HCl} \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \frac{100 \text{ g HCl } 37\%}{37 \text{ g HCl}} \frac{1 \text{ mL HCl } 37\%}{1,19 \text{ g HCl } 37\%} = \mathbf{83,4 \text{ mL HCl } 37\%}$$

c) Relacionando moles de HCl y de  $\text{Cl}_2$ :

$$0,483 \text{ mol HCl} \frac{3 \text{ mol Cl}_2}{16 \text{ mol HCl}} = 0,09 \text{ mol Cl}_2$$

Considerando comportamiento ideal y suponiendo una presión de 1 atm, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{0,09 \text{ mol Cl}_2 (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (20+273) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = \mathbf{2,2 \text{ L Cl}_2}$$

10.41. En la vida diaria son muy diversos los procesos que implican un flujo de electrones, desde el fenómeno de un relámpago hasta las pilas que hacen funcionar radios, relojes o marcapasos. También un flujo de cargas hace posible el funcionamiento del sistema nervioso en los animales. La electroquímica es la rama de la química que estudia la interacción entre la electricidad y la materia.

En base a sus conocimientos de electroquímica y por aplicación de la ecuación de Nernst y leyes de Faraday, conteste a las siguientes cuestiones:

a) A concentraciones equimoleculares de  $\text{Fe}^{2+}$  (aq) y  $\text{Fe}^{3+}$  (aq), ¿cuál debe ser la concentración de  $\text{Ag}^+$  (aq) para que el potencial de la pila galvánica formada por los pares  $\text{Ag}^+$  (aq)/ $\text{Ag}$  (s) y  $\text{Fe}^{2+}$  (aq)/ $\text{Fe}^{3+}$  (aq), sea igual a cero?

b) Determine la constante de equilibrio a 25°C para la reacción del apartado anterior.

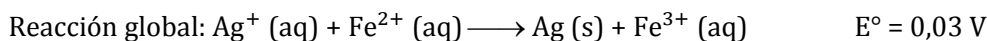
c) Se hace pasar una corriente de 400 mA durante 20 minutos, a través de una disolución que contiene nitrato de plata y nitrato de hierro (II) en concentraciones 1 M de cada sal. ¿Qué metal y en qué cantidad se deposita en el cátodo? Razona la respuesta. ¿Qué reacción tiene lugar en el ánodo?

(Datos. Potenciales estándar de electrodo,  $E^\circ$ ,  $\text{Ag}^+$  (aq)/ $\text{Ag}$  (s) = 0,80 V;  $\text{Fe}^{3+}$  (aq)/ $\text{Fe}^{2+}$  (aq) = 0,77 V;  $\text{Fe}^{2+}$  (aq)/ $\text{Fe}$  (s) = -0,44 V. Faraday =  $96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

(Asturias 2008)

a) En la pila galvánica formada por los electrodos  $\text{Ag}^+$ /Ag y  $\text{Fe}^{3+}$ / $\text{Fe}^{2+}$ , la sustancia que tiene mayor potencial de reducción,  $\text{Ag}^+$ , se comporta como agente oxidante y se reduce a Ag, mientras que el  $\text{Fe}^{2+}$  se oxida a  $\text{Fe}^{3+}$ .

Las semirreacciones que tienen lugar son:



El potencial de la pila se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

Al tratarse de disoluciones que no están en estado tipo o estándar es preciso aplicar la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{red}]}{[\text{oxd}]}$$

$$E_{\text{cátodo}} = E_{\text{cátodo}}^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{red}]}{[\text{oxd}]} \longrightarrow E_{\text{cátodo}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - \frac{0,0592}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

$$E_{\text{ánodo}} = E_{\text{ánodo}}^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{red}]}{[\text{oxd}]} \longrightarrow E_{\text{ánodo}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

Como  $E_{\text{pila}} = 0$  y  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$ :

$$0,80 - 0,0592 - \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} = 0,77 \longrightarrow [\text{Ag}^+] = \mathbf{0,311 \text{ M}}$$

b) En el equilibrio se cumple que  $E = 0$ , por tanto teniendo en cuenta que:

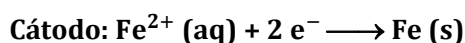
$$\left. \begin{array}{l} \Delta G^\circ = -nFE^\circ \\ \Delta G^\circ = -RT \ln K \end{array} \right\} \longrightarrow \ln K = \frac{nFE^\circ}{RT}$$

El valor de la constante K es:

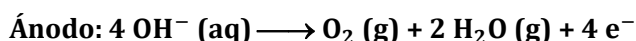
$$\ln K = \frac{1 (96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}) (0,03 \text{ V})}{(8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (298 \text{ K})} \longrightarrow K = 3,21$$

c) El  $\text{Fe}^{2+}$ , **con menor potencial de reducción** ( $E^\circ = -0,44 \text{ V}$ ), **se reduce más fácilmente** que el  $\text{Ag}^+$  que posee mayor potencial ( $E^\circ = 0,80 \text{ V}$ ).

La semirreacción de reducción del  $\text{Fe}^{2+}$  es:



Los aniones de las dos cubas no se sufren reacción redox, lo hacen los iones  $\text{OH}^-$  procedentes del agua que son más fáciles de oxidar:



La cantidad de corriente que pasa por el ánodo en 20 min es:

$$Q = I \cdot t = 400 \text{ mA} \frac{1 \text{ A}}{10^3 \text{ mA}} 20 \text{ min} \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} = 480 \text{ C}$$

Relacionando la carga eléctrica con la cantidad de hierro:

$$480 \text{ C} \frac{1 \text{ mol e}^-}{96485 \text{ C}} \frac{1 \text{ mol Fe}}{2 \text{ mol e}^-} \frac{24,3 \text{ g Fe}}{1 \text{ mol Fe}} = 0,14 \text{ g Fe}$$

10.42. Se montan en serie dos cubas electrolíticas que contienen disoluciones de  $\text{AgNO}_3$  y de  $\text{CuSO}_4$ , respectivamente. Calcula los gramos de plata que se depositarán en la primera si en la segunda se depositan 6 g de Cu.

(Constante de Faraday =  $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

(Canarias 2009)

Las disoluciones acuosas contienen  $\text{CuSO}_4$  y  $\text{AgNO}_3$  disociados en iones según las siguientes ecuaciones:



Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones que se producen en los cátodos de las cubas son, respectivamente:



Como las dos cubas se encuentran conectadas en serie pasa la misma cantidad de corriente por ellas y, por tanto, a partir de la masa de plata depositada en la primera cuba se puede calcular lo que se deposita en la siguiente:

$$6 \text{ g Cu} \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} \frac{2 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Cu}} \frac{1 \text{ mol Ag}}{1 \text{ mol e}^-} \frac{107,9 \text{ g Ag}}{1 \text{ mol Ag}} = 20,4 \text{ g Ag}$$

Los aniones de las dos cubas no se sufren reacción redox, ya que no pueden oxidarse y lo hacen los iones  $\text{OH}^-$  procedentes del agua.

10.43. Dados los datos de potencial estándar de reducción de los siguientes sistemas:  $E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,53 \text{ V}$ ;  $E^\circ (\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,07 \text{ V}$ ;  $E^\circ (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$ . Indica razonadamente:

- a) ¿Cuál es la especie química más oxidante entre otras las mencionadas anteriormente?  
 b) ¿Cuál es la forma reducida con mayor tendencia a oxidarse?  
 c) ¿Es espontánea la reacción entre el cloro molecular y el ion ioduro?  
 d) ¿Es espontánea la reacción entre el ion cloruro y el bromo molecular?

(Canarias 2009)

a) La **especie más oxidante** es la que tiene un **mayor potencial de reducción**, en este caso se trata del  $\text{Cl}_2$  ( $E^\circ = 1,36 \text{ V}$ ).

b) La **forma reducida con mayor tendencia a oxidarse** es la que tiene un **menor potencial de reducción**, en este caso se trata del  $\text{I}^-$  ( $E^\circ = 0,53 \text{ V}$ ).

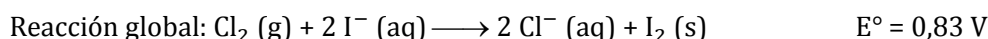
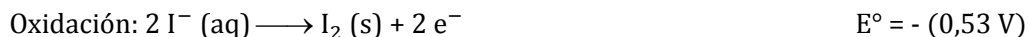
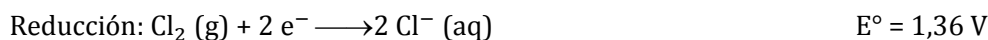
c) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes,  $\Delta G^\circ < 0$ .

La relación entre  $\Delta G^\circ$  y el potencial de la reacción,  $E^\circ$ , viene dado por la expresión,  $\Delta G^\circ = -n F E^\circ$ , de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que  $E^\circ > 0$ .

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

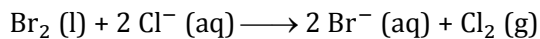


Las semirreacciones que tienen lugar son:

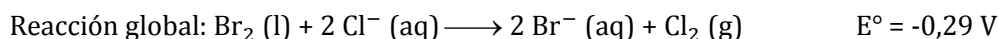
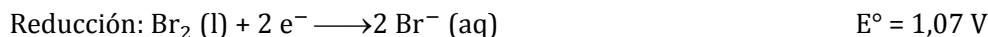


Es una reacción en la que  $E^\circ > 0$ , entonces  $\Delta G^\circ < 0$  y la **reacción es espontánea**.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



Es una reacción en la que  $E^\circ < 0$ , entonces  $\Delta G^\circ > 0$  y la **reacción es no espontánea**.

10.44. Los potenciales normales de reducción en condiciones estándar de los pares  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  y  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  son respectivamente, 0,34 V, -0,13 V y -0,76 V.

a) Explica, escribiendo las reacciones correspondientes qué metal/es producen desprendimiento de hidrógeno al ser tratados con un ácido.

b) Haz un esquema y escribe las reacciones de ánodo y cátodo de la pila formada por electrodos de Zn y Pb, así como el potencial de la pila.

(Canarias 2009) (Canarias 2011)

a) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes,  $\Delta G^\circ < 0$ .

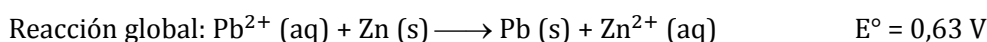
La relación entre  $\Delta G^\circ$  y el potencial de la reacción,  $E^\circ$ , viene dado por la expresión,  $\Delta G^\circ = -n F E^\circ$ , de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que  $E^\circ > 0$ .

Como se ha visto en el problema anterior, **Cu** ( $E^\circ > 0$ ) **no reacciona** de forma espontánea con los ácidos **desprendiendo  $\text{H}_2$** .

Por el contrario, **Zn** ( $E^\circ > 0$ ) sí que es capaz de realizar dicha reacción. Por el mismo razonamiento, **Pb** cuyo potencial  $E^\circ$  también es negativo como el del Zn **desprenderá  $\text{H}_2$**  al reaccionar con un ácido.

b) En la pila formada por los electrodos  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  y  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ , la sustancia que tiene mayor potencial de reducción,  $\text{Pb}^{2+}$ , se comporta como agente oxidante y se reduce a Pb, mientras que el Zn se oxida a  $\text{Zn}^{2+}$ .

Las semirreacciones que tienen lugar en cada electrodo son:



Un esquema de la pila voltaica es:

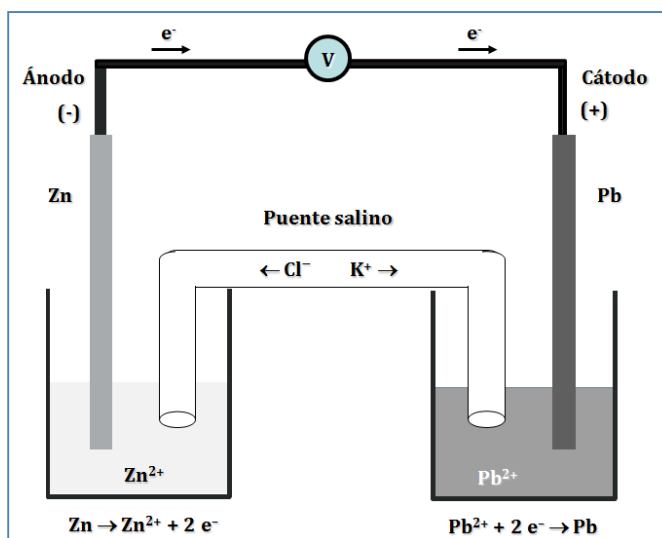
Los electrones de la pila se dirigen de forma espontánea hacia potenciales crecientes, por tanto:

**Polo positivo:  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$**

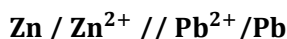
**Polo negativo:  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$**

**$\text{Pb}^{2+}$  es el oxidante, la especie que se reduce.**

**Zn es el reductor, la especie que se oxida.**



La notación de la pila es:



La fem o potencial de la pila también se puede calcular mediante la expresión:

$$E_{\text{célula}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$$

$$E_{\text{célula}}^{\circ} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$$

$$E_{\text{célula}}^{\circ} = (-0,13 \text{ V}) - (-0,76 \text{ V}) = \mathbf{0,63 \text{ V}}$$

10.45. Una muestra de 20 g de latón (aleación de cinc y cobre) se trata con ácido clorhídrico, desprendiéndose 2,8 litros de hidrógeno gas medidos a 1 atm y 25°C.

a) Formula y ajusta la reacción o reacciones que tienen lugar.

b) Calcula la composición de la aleación, expresándola como porcentaje en peso.

(Datos. Constante  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(\text{H}^{+}/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$ )

(Canarias 2009)

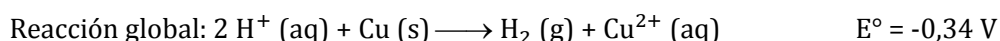
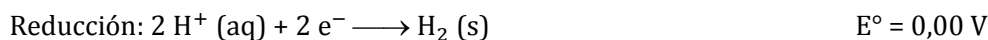
a) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes,  $\Delta G^{\circ} < 0$ .

La relación entre  $\Delta G^{\circ}$  y el potencial de la reacción,  $E^{\circ}$ , viene dado por la expresión,  $\Delta G^{\circ} = -n F E^{\circ}$ , de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que  $E^{\circ} > 0$ .

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:



Las semirreacciones que tienen lugar son:

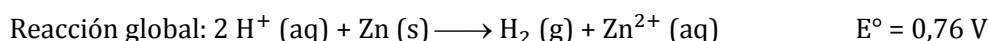
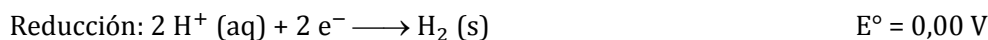


Es una reacción en la que  $E^{\circ} < 0$ , entonces  $\Delta G^{\circ} > 0$  y la reacción es no espontánea, por tanto, **no se produce el desprendimiento de  $\text{H}_2$  (g)**.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



Es una reacción en la que  $E^{\circ} > 0$ , entonces  $\Delta G^{\circ} < 0$  y la reacción es espontánea, por tanto, **sí se produce el desprendimiento de  $\text{H}_2$  (g)**:

La ecuación química ajustada es:



b) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de  $\text{H}_2$  obtenidos es:

$$n = \frac{1 \text{ atm} \cdot 2,8 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (25 + 273) \text{ K}} = 0,115 \text{ mol H}_2$$

Como el Cu no reacciona con el ácido, todo el  $\text{H}_2$  desprendido se debe al Zn presente en la muestra de latón:

$$0,115 \text{ mol H}_2 \frac{1 \text{ mol Zn}}{1 \text{ mol H}_2} \frac{65,4 \text{ g Zn}}{1 \text{ mol Zn}} = 7,5 \text{ g Zn}$$

La composición del latón es:

$$\frac{7,5 \text{ g Zn}}{20 \text{ g latón}} 100 = \mathbf{37,5\% \text{ Zn}} \quad \text{el resto} \quad \mathbf{62,5\% \text{ Cu}}$$

10.46. En el año 2006, algunos de los tubos de drenaje, de hierro, situados en la vía rápida del Salnés, se hundieron provocando diversos socavones, debido a que experimentaron un proceso de corrosión. Si los ingenieros que diseñaron esta vía hubieran consultado a un químico éste, les podría haber recomendado la utilización de un "ánodo de sacrificio" conectando, mediante un hilo de cobre, los tubos de hierro a una barra de magnesio para evitar la corrosión. Suponiendo que entre ambos metales fluye una corriente eléctrica media de 0,2 A, determinar:

a) La masa de Mg que se debe colocar si se quiere que el tubo de hierro no sufra corrosión catódica durante 10 años.

b) Las reacciones que ocurrirán en el ánodo y en el cátodo.

c) ¿Cuál es la razón por la que el magnesio evita la corrosión del hierro?

(Datos.  $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ ;  $E^\circ (\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,363 \text{ V}$ ; constante de Faraday =  $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

(Galicia 2009)

a) La cantidad de corriente que pasa por el ánodo en 10 años es:

$$Q = I \cdot t = 0,2 \text{ A} \cdot 10 \text{ años} \frac{365 \text{ días}}{1 \text{ año}} \frac{86400 \text{ s}}{1 \text{ día}} = 6,307 \cdot 10^7 \text{ C}$$

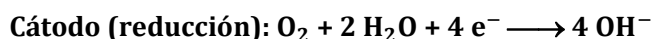
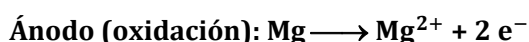
La semirreacción de oxidación del magnesio es:



Relacionando la carga eléctrica con la cantidad de magnesio:

$$6,307 \cdot 10^7 \text{ C} \frac{1 \text{ mol e}^-}{96485 \text{ C}} \frac{1 \text{ mol Mg}}{2 \text{ mol e}^-} \frac{24,3 \text{ g Mg}}{1 \text{ mol Mg}} = \mathbf{7942 \text{ g Mg}}$$

b) Las reacciones que tienen lugar en los electrodos son:





c) La corrosión se define como el deterioro de un material metálico a consecuencia de un ataque electroquímico por su entorno. Siempre que la corrosión esté originada por una reacción electroquímica, la velocidad a la que tiene lugar dependerá en alguna medida de la temperatura, de la salinidad del fluido en contacto con el metal y de las propiedades de los metales en cuestión. En el caso del hierro, la corrosión hace que éste se transforme en "orín", óxido de hierro (III) hidratado ( $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ).

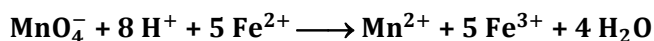
**El Mg, cuyo potencial de reducción es menor ( $E^\circ = -2,43 \text{ V}$ ), es más reductor que el Fe ( $E^\circ = -0,44 \text{ V}$ ), por este motivo, se oxida más fácilmente en presencia de oxígeno, evitando que el hierro se oxide y aparezcan los correspondientes óxidos de hierro. Este procedimiento para proteger al hierro de su corrosión se denomina "protección catódica".**

El Mg actúa de ánodo y el Fe de cátodo; los electrones pasan con facilidad desde el magnesio al hierro. La oxidación del magnesio mantiene reducido al hierro y, por tanto, protegido de la corrosión.

10.47. El hierro, Fe, es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre. Una muestra de 10 g de hierro impuro se disuelve en ácido en forma de  $\text{Fe}^{2+}$  obteniéndose 200 mL de disolución. Se valoraron 20 mL de esta disolución con permanganato de potasio,  $\text{KMnO}_4$ , 0,2 M, consumiéndose 14 mL de este último. En la reacción redox que tiene lugar, el  $\text{Fe}^{2+}$  se oxida a  $\text{Fe}^{3+}$ , y el  $\text{MnO}_4^-$  se reduce a  $\text{Mn}^{2+}$ . Calcule el porcentaje de Fe en la muestra original.

(Galicia 2009)

Esta ecuación química está ajustada en el problema propuesto en Castilla y León 2001:



Relacionando la cantidad de  $\text{KMnO}_4$  consumido con la de la muestra de  $\text{Fe}^{2+}$ :

$$\frac{0,014 \text{ L KMnO}_4 \text{ 0,2 M}}{0,020 \text{ L disolución}} \frac{0,2 \text{ mol KMnO}_4}{1 \text{ L KMnO}_4 \text{ 0,2 M}} \frac{5 \text{ mol Fe}^{2+}}{1 \text{ mol KMnO}_4} = 0,7 \frac{\text{mol Fe}^{2+}}{\text{L disolución}}$$

Relacionando la alícuota con toda la disolución, la masa de  $\text{Fe}^{2+}$  contenido en ésta es:

$$0,2 \text{ L disolución} \frac{0,7 \text{ mol Fe}^{2+}}{1 \text{ L disolución}} \frac{55,8 \text{ g Fe}^{2+}}{1 \text{ mol Fe}^{2+}} = 7,812 \text{ g Fe}^{2+}$$

Para calcular la riqueza se relaciona la masa de  $\text{Fe}^{2+}$  con la masa de muestra:

$$\frac{7,812 \text{ g Fe}^{2+}}{10 \text{ g muestra}} 100 = 7,8\% \text{ Fe}$$

10.48. Los iones cloruro pueden oxidarse hasta cloro por acción de diversas sustancias oxidantes como permanganato de potasio, dicromato de potasio y dióxido de manganeso en medio ácido. Partiendo de iones cloruro que se encuentran en forma de ácido clorhídrico:

a) Establece las ecuaciones correspondientes a las tres reacciones, ajustadas por el método del ion-electrón.

b) Calcula los litros de cloro, recogidos a  $30^\circ\text{C}$  y 700 mmHg, que se obtienen cuando reaccionan, en condiciones adecuadas, 359 g de  $\text{KMnO}_4$ .

c) Calcula la masa de cristales de sal de cloruro de cromo (III) hexahidrato que se obtendrían cuando se utilizan 100 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

(Dato. Constante  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

(Castilla y León 2009)

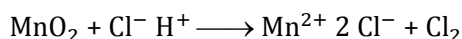
a) La oxidación de los iones cloruro a cloro por medio del permanganato de potasio aparece explicada en el problema propuesta en Canarias 2005.



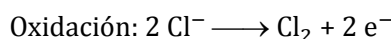
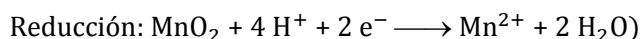
La oxidación de los iones cloruro a cloro por medio del dicromato de potasio aparece explicada en el problema propuesto en Galicia 2001.



La ecuación iónica correspondiente a la oxidación de los iones cloruro a cloro por medio de dióxido de manganeso es:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación iónica final es:



Añadiendo los iones que faltan ( $2 \text{Cl}^-$ ) se obtiene la ecuación molecular final:



b) Relacionando  $\text{KMnO}_4$  y  $\text{Cl}_2$ :

$$359 \text{ g KMnO}_4 \frac{1 \text{ mol KMnO}_4}{158 \text{ g KMnO}_4} \frac{5 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol KMnO}_4} = 5,68 \text{ mol Cl}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{5,68 \text{ mol Cl}_2 (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (30+273) \text{ K}}{700 \text{ mmHg}} \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 153,2 \text{ L Cl}_2$$

c) Relacionando  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y  $\text{CrCl}_3$ :

$$100 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \frac{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{252 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \frac{2 \text{ mol CrCl}_3}{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,794 \text{ mol CrCl}_3$$

Como se trata de  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ :

$$0,794 \text{ mol CrCl}_3 \frac{1 \text{ mol CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CrCl}_3} \frac{266,5 \text{ g CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}} = 211,5 \text{ g CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$$

10.49. El cinc metálico puede reaccionar con los iones hidrógeno oxidándose a cinc (II).

a) ¿Qué volumen de hidrógeno, medido a 700 mmHg y 77°C se desprenderá si se disuelven completamente 0,5 moles de cinc?

b) Si se realiza la electrólisis de una disolución de cinc (II) aplicando una intensidad de 1,5 A durante 2 h y se depositan 3,66 g de metal, calcula la masa atómica del cinc.

(Datos. Constante de Faraday,  $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; Constante  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

(Canarias 2010)

a) La ecuación química correspondiente a la reacción entre  $H^+$  y Zn es:



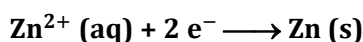
Relacionando Zn y  $H_2$ :

$$0,5 \text{ mol Zn} \frac{1 \text{ mol } H_2}{1 \text{ mol Zn}} = 0,5 \text{ mol } H_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{0,5 \text{ mol } H_2 (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (77+273) \text{ K}}{700 \text{ mmHg}} \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = \mathbf{15,6 \text{ L } H_2}$$

b) En el cátodo de la célula se produce la reducción del  $Zn^{2+}$ :



La cantidad de corriente que pasa por la cuba es:

$$Q = 1,5 \text{ A} \cdot 2 \text{ h} \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} = 10800 \text{ C}$$

Relacionando la masa de Zn que se deposita en el cátodo con la carga:

$$\frac{3,66 \text{ g Zn}}{10800 \text{ C}} \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol } e^-} \frac{2 \text{ mol } e^-}{1 \text{ mol Zn}} = \mathbf{65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

*10.50. Conociendo los potenciales de reducción de los halógenos:*

*a) Escribe las siguientes reacciones y determina cuáles serán espontáneas.*

*a1) Oxidación del ion bromuro por yodo.*

*a2) Reducción del cloro por ion bromuro.*

*a3) Oxidación del ion yoduro por cloro.*

*a4) Justifica cuál es la especie más oxidante y cuál es la más reductora.*

*(Datos.  $E^\circ (I_2/I^-) = 0,53 \text{ V}$ ;  $E^\circ (Br_2/Br^-) = 1,07 \text{ V}$ ;  $E^\circ (Cl_2/Cl^-) = 1,36 \text{ V}$ ;  $E^\circ (F_2/F^-) = 2,85 \text{ V}$ )*

*(Canarias 2010)*

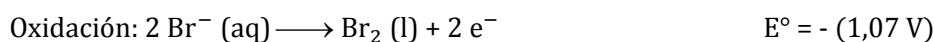
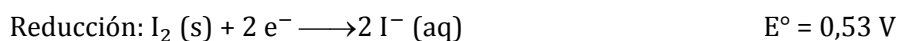
c) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes,  $\Delta G^\circ < 0$ .

La relación entre  $\Delta G^\circ$  y el potencial de la reacción,  $E^\circ$ , viene dado por la expresión,  $\Delta G^\circ = -n F E^\circ$ , de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que  $E^\circ > 0$ .

a1) Se trata de determinar si es espontánea la reacción:



Las semirreacciones que tienen lugar son:

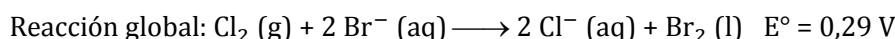
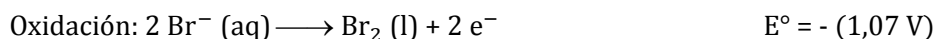
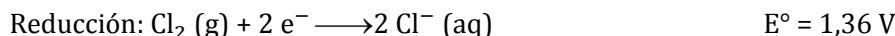


Es una reacción en la que  $E^\circ < 0$ , entonces  $\Delta G^\circ > 0$  y la **reacción es no espontánea**.

a2) Se trata de determinar si es espontánea la reacción:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



Es una reacción en la que  $E^\circ > 0$ , entonces  $\Delta G^\circ < 0$  y la **reacción es espontánea**.

a3) Este apartado aparece resuelto en Canarias 2009.

a4) La **especie más oxidante** es la que tiene un **mayor potencial de reducción**, en este caso se trata del  $\text{F}_2$  ( $E^\circ = 2,85 \text{ V}$ ).

La **especie más reductora** (con mayor tendencia a oxidarse) es la que tiene un **menor potencial de reducción**, en este caso se trata del  $\text{I}^-$  ( $E^\circ = 0,53 \text{ V}$ ).

(Problema muy similar al propuesto en Canarias 2009).

*10.51. Justifica si es o no posible que el Au (s) se oxide con el aire.*

*¿Qué debe cumplirse para que un metal se oxide con el aire?*

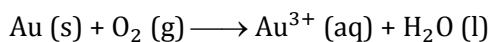
*(Datos.  $E^\circ (\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,50 \text{ V}$ ;  $E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ )*

*(Canarias 2010)*

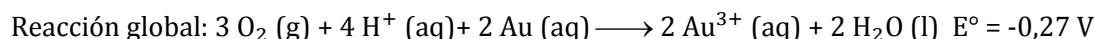
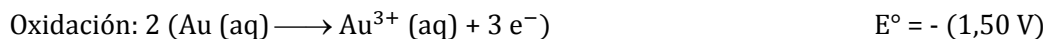
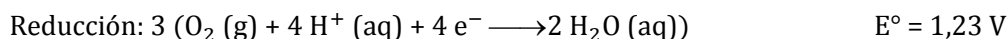
Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes,  $\Delta G^\circ < 0$ .

La relación entre  $\Delta G^\circ$  y el potencial de la reacción,  $E^\circ$ , viene dado por la expresión,  $\Delta G^\circ = -n F E^\circ$ , de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que  $E^\circ > 0$ .

Se trata de determinar si es espontánea la reacción:



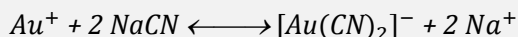
Las semirreacciones que tienen lugar son:



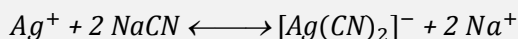
Es una reacción en la que  $E^\circ < 0$ , entonces  $\Delta G^\circ > 0$  y la **reacción es no espontánea**.

Para que un **metal sea oxidado por el aire (O<sub>2</sub>)** es necesario que su potencial de reducción **E° sea menor** que el que posee el par  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $E^\circ = 1,23 \text{ V}$ .

10.52 El oro se puede extraer a partir de minerales que lo contengan, mediante un proceso de trituración y tratamiento con NaCN y aireación. De esta forma se obtiene una disolución que contiene el complejo  $[Au(CN)_2]^-$  en equilibrio con  $Au^+$ .

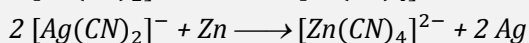
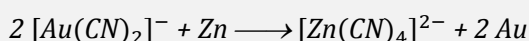


Como en la naturaleza, el oro está acompañado con plata, en la disolución anterior se forma también un complejo de plata de acuerdo con la reacción:



a) ¿Qué concentración de cianuro sódico se requiere para mantener el 99% del oro disuelto en forma de complejo  $[Au(CN)_2]^-$ , teniendo en cuenta que la constante de equilibrio para la formación del complejo es  $4 \cdot 10^{28}$ ?

b) 500 L de una disolución que es 0,01M de  $[Au(CN)_2]^-$  y 0,0030M de  $[Ag(CN)_2]^-$ , se evapora hasta un tercio de su volumen original y se trata con 40 g de Zn produciéndose las siguientes reacciones:

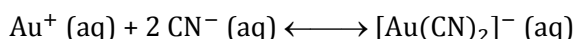


Calcular las concentraciones de los complejos de oro y plata cuando se ha consumido la totalidad del Zn.

Datos.  $E^\circ (Ag^+/Ag) = 0,7991 V$ ;  $E^\circ (Au^+/Au) = 1,68 V$ ;  $E^\circ (Zn^{2+}/Zn) = -0,7628 V$

(Galicia 2010)

a) El equilibrio a estudiar es:



Llamando **a** y **b** a las concentraciones iniciales de  $Au^+$  y  $NaCN$ , respectivamente, la tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	$Au^+$	$CN^-$	$[Au(CN)_2]^-$
$n_{inicial}$	a	b	—
$n_{transformado}$	x	2x	—
$n_{formado}$	—	—	x
$n_{equilibrio}$	a - x	b - 2x	x

Si se desea que el 99% del Au disuelto esté en forma de complejo:

$$[Au(CN)_2]^- = x = 0,99 a \quad \longrightarrow \quad (a - x) = 0,01 a$$

Sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_f = \frac{[Au(CN)_2]^-}{[Au^+][CN^-]^2}$$

$$4 \cdot 10^{28} = \frac{0,99 a}{(a-x)(b-2x)^2}$$

$$4 \cdot 10^{28} = \frac{0,99 a}{(0,01 a)(b-2 \cdot 0,99 a)^2} \quad \longrightarrow \quad (b-1,98 a) = 4,98 \cdot 10^{-14} \approx 0 \quad \longrightarrow \quad b = 1,98 a$$

$$[NaCN] = 1,98 [Au^+] M$$

b) Los moles iniciales de cada especie son:

$$500 \text{ L disolución} \frac{0,01 \text{ mol } [\text{Au}(\text{CN})_2]^-}{\text{L disolución}} = 5 \text{ mol } [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$$

$$500 \text{ L disolución} \frac{0,003 \text{ mol } [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{\text{L disolución}} = 1,5 \text{ mol } [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$$

$$40 \text{ g Zn} \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,4 \text{ g Zn}} = 0,61 \text{ mol Zn}$$

De acuerdo con los potenciales de reducción dados, el mayor valor corresponde al par  $\text{Au}^+/\text{Au}$ ,  $E^\circ = 1,68 \text{ V}$ , lo que quiere decir que el ion  $\text{Au}^+$  es la especie más oxidante por lo que es la que más fácilmente se reduce, hasta que se consume todo el Zn, mientras que el ion  $\text{Ag}^+$  permanece inalterado.

La cantidad de  $\text{Au}^+$  que se reduce es:

$$0,61 \text{ mol Zn} \frac{2 \text{ mol } [\text{Au}(\text{CN})_2]^-}{1 \text{ mol Zn}} = 1,22 \text{ mol } [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$$

La cantidad que queda en disolución es:

$$5 \text{ mol } [\text{Au}(\text{CN})_2]^- (\text{inic.}) - 1,22 \text{ mol } [\text{Au}(\text{CN})_2]^- (\text{red.}) = 3,78 \text{ mol } [\text{Au}(\text{CN})_2]^- (\text{disol.})$$

Teniendo en cuenta que el volumen se reduce hasta la tercera parte, las concentraciones de los complejos de oro y plata en disolución son:

$$3 \frac{3,78 \text{ mol } [\text{Au}(\text{CN})_2]^-}{500 \text{ L disolución}} = \mathbf{0,023 \text{ M}}$$

$$3 \frac{1,5 \text{ mol } [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{500 \text{ L disolución}} = \mathbf{0,009 \text{ M}}$$

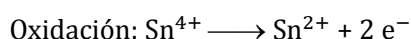
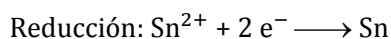
<i>10.53. Dada la siguiente tabla de potenciales de reducción. Señala justificando la respuesta:</i>	<i>Par redox</i>	<i>E° (V)</i>
<i>a) La especie oxidante más fuerte.</i>	$\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$	+1,35
<i>b) La especie más reductora.</i>	$\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$	+1,19
<i>c) Un catión que pueda ser oxidante y reductor.</i>	$\text{ClO}_3^-/\text{ClO}_2^-$	+1,16
<i>d) Un anión que pueda ser oxidante y reductor.</i>	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	+0,35
<i>e) Una oxidación de un catión por un anión que sea espontánea.</i>	$\text{SO}_3^{2-}/\text{S}^{2-}$	+0,23
<i>f) Una reducción de un catión por un catión que sea espontánea.</i>	$\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}$	+0,15
	$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	+0,15
	$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$	-0,14

*(Canarias 2011)*

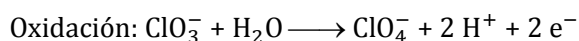
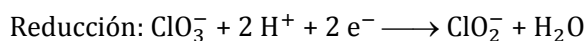
a) La **especie más oxidante** es la que tiene un **mayor potencial de reducción**, en este caso se trata del  $\text{Cl}_2$  ( $E^\circ = +1,35 \text{ V}$ ).

b) La **especie más reductora** es la que tiene un **menor potencial de reducción**, en este caso se trata del  $\text{Sn}$  ( $E^\circ = -0,14 \text{ V}$ ).

c) Un **catión que pueda ser oxidante y reductor** es  $\text{Sn}^{2+}$  ya que puede experimentar las dos semirreacciones:



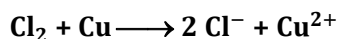
d) Un **anión que pueda ser oxidante y reductor es  $\text{ClO}_3^{-}$**  ya que puede experimentar las dos semirreacciones:



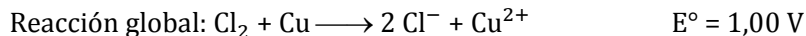
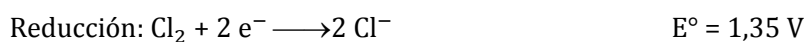
e) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura constantes,  $\Delta G^{\circ} < 0$ .

La relación entre  $\Delta G^{\circ}$  y el potencial de la reacción,  $E^{\circ}$ , viene dado por la expresión,  $\Delta G^{\circ} = -n F E^{\circ}$ , de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que  $E^{\circ} > 0$ .

Una oxidación de un catión por un anión que sea espontánea es:

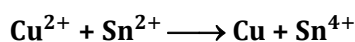


Las semirreacciones que tienen lugar son:

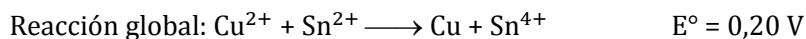
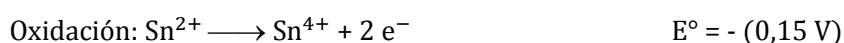


Es una reacción en la que  $E^{\circ} > 0$ , entonces  $\Delta G^{\circ} < 0$  y la **reacción es espontánea**.

f) Una reducción de un catión por un catión que sea espontánea es:



Las semirreacciones que tienen lugar son:



Es una reacción en la que  $E^{\circ} > 0$ , entonces  $\Delta G^{\circ} < 0$  y la **reacción es espontánea**.