

OPCIÓN A

CUESTIÓN 3.- Al calentar yodo en una atmósfera de dióxido de carbono, se produce monóxido de carbono y pentóxido de diyodo: $I_2(g) + 5 CO_2(g) \rightleftharpoons 5 CO(g) + I_2O_5(s)$ $\Delta H = 1.175 \text{ kJ}$.

Justifica el efecto que tendrán los cambios que se proponen:

- Disminución del volumen sobre el valor de la constante K_c .**
- Adición de I_2 sobre la cantidad de CO**
- Reducción de la temperatura sobre la cantidad de CO_2 .**

Solución:

a) El valor de la constante de equilibrio K_c , solo se ve afectado por un cambio en la temperatura, por lo que si se cambia el volumen, su valor no se modifica. En efecto, al disminuir el volumen del reactor se produce un aumento de la concentración de los gases, es decir, se incrementa el número de moléculas por unidad de volumen, y para restablecerlo, el sistema hace reaccionar las especies donde el número de moles es mayor para producir las especies donde el número de moles es menor, y como en un equilibrio heterogéneo solo intervienen los gases en la constante de equilibrio, se aprecia claramente que es el I_2 el que reacciona con el CO_2 para producir más cantidad de CO, es decir, el equilibrio se desplaza hacia donde hay un menor número de moles gaseosos, hacia la derecha, pero sin afectar al valor de K_c .

b) Si se aumenta la concentración de I_2 , el sistema evoluciona consumiendo I_2 y CO_2 para producir CO y I_2O_5 hasta que se alcance un nuevo estado de equilibrio, es decir, el equilibrio se desplaza hacia la derecha aumentando la formación de CO.

c) La reacción es endotérmica, es decir, necesita calor para producirse. Luego, si se disminuye la temperatura, se retira calor del sistema, este evoluciona cediendo calor, por lo que se realiza la reacción exotérmica, es decir, el sistema evoluciona hacia la izquierda produciendo más cantidad de CO_2 .

CUESTIÓN 4.- Dada la siguiente transformación química $CH \equiv C - CH_2 - CH_3 + x A \rightarrow B$.

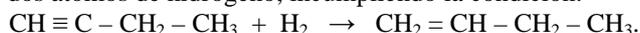
Justifica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.

- Cuando $x = 2$ y $A = Cl_2$, el compuesto B presenta isomería geométrica.**
- Cuando $x = 1$ y $A = H_2$, el compuesto B presenta isomería geométrica.**
- Cuando $x = 1$ y $A = Br_2$, el compuesto B presenta isomería geométrica.**

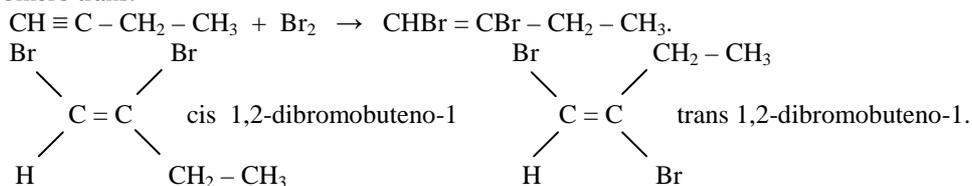
Solución:

a) Falsa. En este caso la reacción de adición conduce a la formación del 1,2-tetraclorobutano:
 $CH \equiv C - CH_2 - CH_3 + 2 Cl_2 \rightarrow CHCl_2 - CCl_2 - CH_2 - CH_3$, que al no poseer un doble enlace no puede presentar isomería geométrica.

b) Falsa. Para que se presente esta isomería en los alquenos ha de cumplirse que, al menos, cada carbono que soporta el doble enlace, se una a dos sustituyentes distintos y, en este supuesto, la reacción de adición conduce a la formación de butano-1, en el que uno de los átomos de carbono del doble enlace se une a dos átomos de hidrógeno, incumpliendo la condición.



c) Verdadero. Ahora, la reacción de adición cumple la condición de que los carbonos del doble enlace, se unen a dos radicales distintos, por lo que el compuesto que se forman presenta disposiciones espaciales perfectamente diferenciadas. El compuesto 1,2-dibromobuteno-1, presenta dos isómeros, uno con los radicales iguales en el mismo lado, isómero cis, y el otro con los radicales iguales en distintos lados, isómero trans.



PROBLEMA 2.- En disolución acuosa el ácido sulfúrico reacciona con cloruro de bario precipitando totalmente sulfato de bario y obteniéndose además ácido clorhídrico. Calcula:

- a) El volumen de una disolución de ácido sulfúrico de $1,84 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ de densidad y 96 % de riqueza en masa, necesario para que reaccionen totalmente con 21,6 g de cloruro de bario.
- b) La masa de sulfato de bario que se obtendrá.

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{S}) = 32 \text{ u}$; $A_r(\text{Ba}) = 137,4 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$.

Solución:

a) La reacción de precipitación entre ambas especies es:

$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + \text{BaCl}_2(\text{ac}) \rightarrow \text{BaSO}_4(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{ac})$, en la que la estequiometría indica que 1 mol de ácido reacciona con un mol de sal para producir un mol de sulfato de bario. Luego, determinando la molaridad del ácido y los moles de cloruro de bario empleados, se determina el volumen de disolución ácida que se necesita.

La molaridad de 1 L de disolución del ácido es:

$$1,84 \frac{\text{g disoluc.}}{\text{mL disoluc.}} \cdot \frac{1.000 \text{ mL disoluc.}}{1 \text{ L disoluc.}} \cdot \frac{96 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g disoluc.}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4} = 18,024 \text{ M, y los moles de}$$

$$\text{BaCl}_2 \text{ que se utilizan: } n(\text{BaCl}_2) = \frac{21,6 \text{ g}}{208,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,104 \text{ moles.}$$

Luego, como la reacción ha de ser completa, ello implica que el volumen de disolución de ácido que se tome ha de contener 0,104 moles, por lo que aplicando a la disolución ácido la definición de molaridad, despejando el volumen, sustituyendo valores y operando, sale para el volumen el valor:

$$V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,104 \text{ moles } \text{H}_2\text{SO}_4}{18,024 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,0058 \text{ L} = 5,8 \text{ mL.}$$

b) Si un mol de ácido produce un mol de sulfato de bario, los 0,104 moles de ácido producirán los mismos moles de sal, es decir, 0,104 moles de BaSO_4 , a los que corresponden la masa:

$$0,104 \text{ moles } \text{BaSO}_4 \cdot \frac{233,4 \text{ g } \text{BaSO}_4}{1 \text{ mol } \text{BaSO}_4} = 24,27 \text{ g de } \text{BaSO}_4.$$

Resultado: a) $V = 5,8 \text{ mL}$; b) $24,27 \text{ g de } \text{BaSO}_4$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 3.- En la siguiente tabla se indican los potenciales estándar de distintos pares en disolución acuosa.

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44 \text{ V}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V}$	$\text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,80 \text{ V}$	$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb} = 0,14 \text{ V}$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg} = -2,34 \text{ V}$
--	---	--	---	--

- a) De estas especies, razona: ¿Cuál es la más oxidante? ¿Cuál es la más reductora?
- b) Si se introduce una barra de plomo en una disolución acuosa de cada una de las siguientes sales: AgNO_3 , CuSO_4 , FeSO_4 y MgCl_2 , ¿en qué caso se depositará una capa de otro metal sobre la barra de plomo? Justifica la respuesta.

Solución:

a) Del par con potencial estándar de reducción más positivo o menos negativo, su forma oxidada es la de mayor poder oxidante, mientras que la forma reducida del par con potencial estándar más negativo o menos positivo es la más reductora.

Luego, la especie Ag^+ , forma oxidada del par más positivo, es la más oxidante, mientras que la especie Mg , forma reducida del par más negativo, es la más reductora.

b) Si se introduce una barra de plomo en una disolución, para que se deposite en ella una capa de otro metal ha de ocurrir, que el plomo de la superficie de la barra se oxide y los cationes de la disolución se reduzcan a metal, lo cual sólo ocurre si el potencial del par estándar de reducción del catión es más positivo o menos negativo que el par estándar de reducción de plomo. Por ello, sólo cuando la barra de

plomo se introduce en una disolución de AgNO_3 y CuSO_4 , se produce depósito de plata y cobre en la barra de plomo, no ocurriendo nada cuando se introduce en las disoluciones de FeSO_4 y MgCl_2 .

CUESTIÓN 4.- Al disolver en agua las siguientes sales: KCl , NH_4NO_3 y Na_2CO_3 , justifica mediante las reacciones correspondientes qué disolución es: a) Ácida; b) Básica; c) Neutra.

Solución:

Por tratarse de sales, todas se encuentran totalmente ionizadas, por lo que haciendo un estudio de los cationes y aniones de la disolución, si sufren o no hidrólisis, puede conocerse si la disolución que resulta es ácida, básica o neutra.

La disolución KCl es neutra, pues tanto el catión K^+ como el anión Cl^- son el ácido y la base conjugados, muy débiles, de los respectivos base, KOH y ácido, muy fuertes, y por ello no sufren hidrólisis siendo, por ello, el pH de la disolución el debido a la disociación de las moléculas de agua.

La disolución de la sal NH_4NO_3 es ácida debido a que el catión amonio, NH_4^+ , es el ácido conjugado fuerte de la base débil amoníaco, NH_3 , que se hidroliza, mientras que el anión nitrato, NO_3^- , es la base conjugada muy débil del ácido nítrico muy fuerte, HNO_3 , que no sufre hidrólisis, y por producirse un incremento en la concentración de iones hidronio u oxonio, el pH de la disolución es inferior a 7. En efecto, la ecuación de hidrólisis es: $\text{NH}_4^+(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{ac}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})$, que como se comprueba aparece un aumento de los iones responsables del carácter ácido de la disolución.

La disolución Na_2CO_3 es básica por ser el anión carbonato, CO_3^{2-} , la base conjugada fuerte del ácido débil bicarbonato, HCO_3^- , que se hidroliza con producción de iones hidróxido o hidroxilo, mientras que el catión sodio, Na^+ , ácido conjugado muy débil de la base muy fuerte hidróxido de sodio, NaOH , no sufre hidrólisis. La ecuación de hidrólisis es: $\text{CO}_3^{2-}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$, en la que aparece el incremento de iones antes citados que proporcionan a la disolución un pH superior a 7.

PROBLEMA 2.- En un recipiente de 2 L se introducen 2,1 moles de CO_2 y 1,6 moles de H_2 y se calienta a 1.800°C . Una vez alcanzado el equilibrio: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Se analiza la mezcla y se encuentra que hay 0,9 moles de CO_2 . Calcula:

- La concentración de cada especie en el equilibrio.
- El valor de las constantes K_c y K_p a esa temperatura.

Solución:

a) La estequiometría de la ecuación indica que un mol de CO_2 reacciona con un mol de H_2 para producir un mol de CO y un mol de H_2O . Luego, si reaccionan x moles de CO_2 con x moles de H_2 , los moles de cada una de las especies al inicio y en el equilibrio son:

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$+$	$\text{H}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{CO}(\text{g})$	$+$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Moles iniciales:	2,1		1,6		0		0
Moles en el equilibrio:	$2,1 - x$		$1,6 - x$		x		x

Y como en el equilibrio aparecen 0,9 moles de CO_2 , la cantidad de esta sustancia que ha reaccionado, con la misma cantidad de hidrógeno es $2,1 - x = 0,9 \Rightarrow x = 2,1 - 0,9 = 1,2$ moles, siendo los moles de cada especie en el equilibrio: $\text{CO}_2 = 1,2$ moles; $\text{H}_2 = 0,4$ moles; $\text{CO} = \text{H}_2\text{O} = 1,2$ moles, y sus concentraciones son: $[\text{CO}_2] = \frac{0,9 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,45 \text{ M}$; $[\text{H}_2] = \frac{0,4 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,2 \text{ M}$; $[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{1,2 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,6 \text{ M}$.

b) Llevando los valores anteriores a la expresión de la constante K_c y operando se obtiene el valor: $K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{0,6^2 \text{ M}^2}{0,45 \text{ M} \cdot 0,2 \text{ M}} = 4$, y de la relación entre las constantes K_c y K_p , despejando ésta, y teniendo presente que $\Delta n = \text{suma moles productos} - \text{suma moles reactivos} = 2 - 2 = 0$, se deduce fácilmente que $K_p = K_c = 4$.

En efecto, $K_c = K_p \cdot (\text{R} \cdot \text{T})^{-\Delta n}$, de donde, $K_p = K_c \cdot (\text{R} \cdot \text{T})^{\Delta n} = 4 \cdot (\text{R} \cdot \text{T})^0 = 4 \cdot 1 = 4$.

Resultado: a) $[\text{CO}_2] = 0,45 \text{ M}$; $[\text{H}_2] = 0,2 \text{ M}$; $[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 0,6 \text{ M}$; b) $K_c = K_p = 4$.