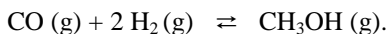


PROBLEMA 1. - Para sintetizar metanol se emplea la siguiente reacción a 307°C:



Si se introducen en un recipiente de 2 litros: 1 mol de CO y 3 moles de H₂, y cuando se alcanza el equilibrio quedan 2,2 moles de H₂. Calcula:

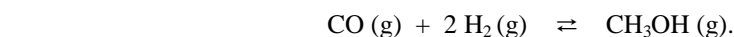
- Las concentraciones molares de las sustancias en el equilibrio.
- Los valores de K_c y K_p.
- La presión total en el equilibrio.

DATOS: R=0,082 atm · L · K⁻¹ · mol⁻¹.

Solución:

a) Los moles que se introducen en el reactor de 2 L son 1 mol de CO y 3 moles de H₂. Suponiendo que de CO reaccionen x moles, de H₂ reaccionarán 2 · x moles y de metanol, CH₃OH se formarán x moles.

Luego, los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas especies es:



Moles iniciales: 1 3 0

Moles en el equilibrio: 1 - x 3 - 2 · x = 2,2 x

De los moles de H₂ en el equilibrio se deduce el valor de x: 3 - 2 · x = 2,2 de donde 3 - 2,2 = 2 ·

$$x \rightarrow x = \frac{3-2,2}{2} = 0,4 \text{ moles de H}_2; 1 - 0,4 = 0,6 \text{ moles de CO, y } 0,4 \text{ moles de CH}_3\text{OH}$$

La concentración de cada especie en el equilibrio es: $[\text{CO}] = \frac{0,6 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,3 \text{ M};$

$$[\text{H}_2] = \frac{2,2 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 1,1 \text{ M}; \quad [\text{CH}_3\text{OH}] = \frac{0,4 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,2 \text{ M}.$$

b) Llevando las concentraciones a la constante de equilibrio K_c y operando se obtiene su valor:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]^2} = \frac{0,2 \text{ M}}{0,3 \text{ M} \cdot 1,1^2 \text{ M}} = 0,55.$$

De la relación entre las constantes de equilibrio K_p = K_c · (R · T)^{Δn}, sustituyendo valores y operando, sabiendo que Δn = moles de productos menos moles de reactivos = 1 - 3 = - 2, resulta: K_p =

$$0,55 \cdot (0,082 \cdot 580)^{-2} = \frac{0,55}{(0,082 \cdot 580)^2} = 2,4 \cdot 10^{-4}.$$

c) Se determinan los moles totales en el equilibrio, se incluyen en la ecuación de estado de los gases ideales, se despeja la presión, se sustituyen valores y se opera, obteniéndose para P el valor: n_t =

$$0,6 + 2,2 + 0,4 = 3,2 \text{ moles: } P = \frac{3,2 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 580 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 76,1 \text{ atm}.$$

Resultado: a) [CO] = 0,3 M; [H₂] = 1,1 M; [CH₃OH] = 0,2 M; b) K_c = 0,55; K_p = 2,4 · 10⁻⁴; c) P_t = 76,1 atm.

PROBLEMA 2. - El ácido butanoico tiene una constante de acidez de 1,52 · 10⁻⁵. Si se disuelven 0,176 g en agua destilada hasta tener 200 mL de disolución.

- Calcula su grado de disociación (α)
- Calcula el pH de la disolución.

DATOS: A_r (C) = 12 u; A_r (H) = 1 u; A_r (O) = 16 u.

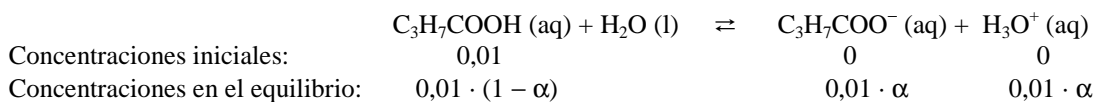
Solución:

$$\text{a) Los moles de ácido que se disuelven son: } n(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}) = \frac{0,176 \text{ g}}{88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,002 \text{ moles}.$$

De la definición de molaridad se determina la concentración de la disolución:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{Litros disolución}} = \frac{0,002 \text{ moles}}{0,2 \text{ L}} = 0,01 \text{ M}.$$

Llamando α al grado de ionización, la concentración de las distintas especies al inicio y en el equilibrio es:



Sustituyendo estas concentraciones en la constante de acidez del ácido:

$$K_a = \frac{[\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}]} \Rightarrow 1,52 \cdot 10^{-5} = \frac{0,01^2 \cdot \alpha^2}{0,01 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha^2 + 1,52 \cdot 10^{-3} \cdot \alpha - 1,52 \cdot 10^{-3} = 0,$$

que resuelta da para α el valor: $\alpha = 0,038 = 3,8 \%$.

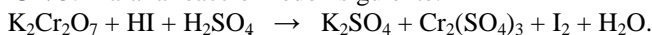
b) El pH de la disolución se halla calculando el menos logaritmo de la concentración de H_3O^+ :

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,01 \cdot \alpha = 0,038 \cdot 0,01 = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, de donde el pH de la disolución es:

$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 3,8 \cdot 10^{-4} = 4 - 0,58 = 3,42$.

Resultado: a) $\alpha = 3,8 \%$; b) $\text{pH} = 3,42$.

CUESTIÓN 3.- Para la reacción redox siguiente:



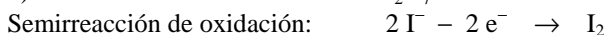
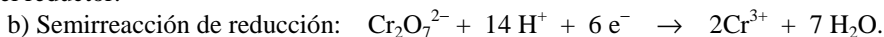
a) Identifica la sustancia oxidante y la reductora, así como la que se oxida y la que se reduce.

b) Realiza el ajuste por el método del ion-electrón indicando las correspondientes semirreacciones.

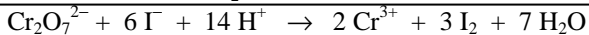
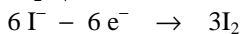
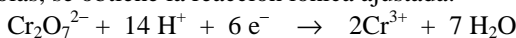
c) Dé la correspondiente reacción molecular ajustada.

Solución:

a) La especie que se reduce es el dicromato que pasa de número de oxidación (VI) a número de oxidación (III), es el oxidante, mientras que el yoduro se oxida pasando su número de oxidación de (-1) a (0) y es el reductor.



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3 para igualar y eliminar los electrones sumándolas, se obtiene la reacción iónica ajustada:



c) Llevando los coeficientes de la reacción iónica a la molecular, teniendo presente que los 14 H^+ se reparten 6 para 6 HI y 8 para 4 H_2SO_4 , se tiene la reacción ajustada:



GRUPO B

CUESTIÓN 1.- Para las moléculas: difluoruro de oxígeno y disulfuro de carbono.

a) Escribe sus estructuras de Lewis e indica si poseen pares de electrones no compartidos en el átomo central.

b) Razona la geometría de ambas moléculas.

c) Justifica la posible polaridad de estas dos moléculas.

d) Nombra o formula los siguientes compuestos:

1) KHCO_3 ; 2) Pentaóxido de diantimonio \square óxido de antimonio(V) \square 3) H_3BO_3 ; 4) NiH_3

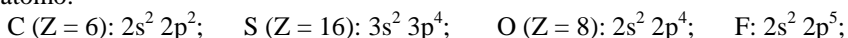
5) Dihidróxido de mercurio \square hidróxido de mercurio(II) \square

DATOS: Z (F) = 9; Z (C) = 6; Z (S) = 16; Z (O) = 8.

Solución:

a) F_2O ; CS_2 ,

Para poder representar las estructuras de Lewis hay que determinar los electrones de la capa de valencia de cada átomo:



y los siguientes números:

1°.- Número total de electrones de valencia, n, considerando cada átomo con estructura de gas noble.

2°.- Número total de electrones de valencia, v, de cada átomo.

3°.- Número de electrones compartidos, c, restando v de n: $c = n - v$.

4°.- Número de electrones libres o no compartidos, s, restando c a v: $s = v - c$.

Para la molécula F_2O los números n, v, c y s son:

$n = 8 e^- (1 O) + 2 \cdot 7 e^- (2 F) = 24$ electrones; $v = 6 e^- (1 O) + 2 \cdot 7 e^- (2 F) = 20$ electrones;

$c = n - v = 24 e^- - 20 e^- = 4 e^- = 2$ pares de e^- ; $s = v - c = 20 e^- - 4 e^- = 16$ electrones.

Situando los pares de electrones compartidos y libres alrededor de los átomos de la molécula se obtiene la estructura de Lewis:



Para la molécula CS_2 los números n, v, c y s son:

$n = 8 e^- (1 C) + 2 \cdot 8 e^- (2 S) = 24$ electrones; $v = 4 e^- (1 C) + 2 \cdot 6 e^- (2 S) = 16$ electrones;

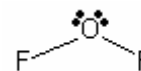
$c = n - v = 24 e^- - 16 e^- = 8 e^- = 4$ pares de e^- ; $s = v - c = 16 e^- - 8 e^- = 8 e^- = 4$ pares.

Situando los pares de electrones compartidos y libres alrededor de los átomos de la molécula se obtiene la estructura de Lewis:

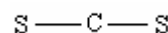


b) Los tres átomos centrales de las moléculas O y C, por combinación lineal de los orbitales atómicos $2s$ y $2p$, forman cuatro orbitales híbridos sp^3 , equivalentes energéticamente y dirigidos, desde el átomo central hacia los vértices de un tetraedro. Dependiendo de la existencia o no de pares de electrones libres, en el átomo central, que la geometría de la molécula sea tetraédrica o derivada de ella.

En la molécula OF_2 , dos de los orbitales híbridos lo ocupan pares de electrones libres y otros dos por pares de electrones de enlace, siendo la molécula, debido a la repulsión entre los pares de electrones libres y de enlace, angular, con un ángulo de enlace de unos 107° .



En el compuesto CS_2 , sin pares de electrones libres sobre el átomo central, el carbono, comparte cuatro pares de electrones formando dos dobles enlaces, uno a cada costado del átomo central, proporcionando a la molécula una geometría lineal.



CUESTIÓN 2.- Para los compuestos: (A) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$ y (B) $CH_3-CH=CH-CH_3$.

a) ¿Tendrá alguno de ellos isomería óptica? ¿Presentarán isomería geométrica? Justifica la respuesta.

b) Escribe la reacción del compuesto (B) con HCl e indica el tipo de reacción que tiene lugar.

c) Escribe la reacción de combustión ajustada del compuesto (A).

d) Formula o nombra los siguientes compuestos:

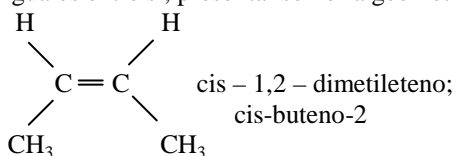
1) Etanamida; 2) Ácido 2-cloropropanoico; 3) 1,3-butadieno (*buta-1,3-dieno*); 4) CH_3-CH_2-CN ;

5) CH_3-CHO .

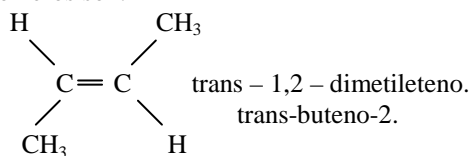
Solución:

a) La isomería óptica la presentan aquellos compuestos orgánicos con un carbono quiral o asimétrico, es decir, un carbono unido a cuatro radicales distintos. Este carbono no lo presenta ninguno de los compuestos propuestos, ni el A ni el B.

El compuesto B, al tener dos radicales distintos los carbonos que soportan el doble enlace, aunque iguales entre sí, presenta isomería geométrica. Los isómeros son:



cis - 1,2 - dimetileno;
cis-buteno-2



trans - 1,2 - dimetileno.
trans-buteno-2.

b) La reacción entre el 2-buteno, compuesto B, y el HCl es:

$CH_3-CH=CH-CH_3 + HCl \rightarrow CH_3-CHCl-CH_2-CH_3$. Se trata de una reacción de adición a un compuesto orgánico con un doble enlace.

c) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3 + 8 O_2 \rightarrow 5 CO_2 + 6 H_2O$

d) 1.- CH_3-CONH_2 ; 2.- $CH_3-CHCl-COOH$; 3.- $CH_2=CH-CH=CH_2$; 4.- Propanonitrilo

5.- Etanal.

PROBLEMA 1.- Una disolución saturada de difluoruro de plomo, fluoruro de plomo(II), tiene a $25^\circ C$ una concentración de Pb^{2+} de $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

a) Calcula la concentración molar de F^- de esta disolución.

- b) Calcula la constante del producto de solubilidad a dicha temperatura.
 c) Si en esa disolución saturada introducimos una sal muy soluble como el fluoruro de sodio ¿Se disolverá o precipitará más difluoruro de plomo? Razona la respuesta.

Solución:

a) La ionización de la sal PbF_2 en disolución acuosa es: $\text{PbF}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{F}^-$,

En ella se observa que por cada ión Pb^{2+} aparecen 2 iones F^- , luego, si la solubilidad de los iones Pb^{2+} es S, sus concentración, la de los iones F^- es $2 \cdot S$, su concentración, siendo su valor: $[\text{F}^-] = 2 \cdot S = 2 \cdot 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

b) La constante del producto de solubilidad vale:

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = 2,1 \cdot 10^{-3} \cdot (4,2 \cdot 10^{-3})^2 = 3,7 \cdot 10^{-8}.$$

c) Si a la disolución se le añade una sal soluble como el fluoruro de sodio, esta se disuelve y proporciona iones fluoruros, F^- , que al aumentar su concentración en la disolución, hace, por efecto del ión común, que reaccione con el catión Pb^{2+} provocando la precipitación del compuesto poco soluble PbF_2 . Luego, precipita más difluoruro de plomo.

Resultado: a) $[\text{F}^-] = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; b) $K_{ps} = 3,7 \cdot 10^{-8}$; c) Precipitará más PbF_2 .

PROBLEMA 2.- a) Para neutralizar 200 mL de yoduro de hidrógeno (ácido yodhídrico) 0,1M se emplea una disolución de hidróxido de sodio 0,4M, formándose como productos yoduro de sodio y agua. Calcula el volumen de disolución de hidróxido de sodio necesario.

b) Si se mezclan 100 mL de la disolución de yoduro de hidrógeno 0,1 M con 100 mL de la disolución de hidróxido de sodio 0,4 M, determina cuál será el pH de la mezcla.

Solución:

a) La reacción de neutralización es: $\text{HI} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaI} + \text{H}_2\text{O}$. En ella se comprueba que la estequiometría es 1 a 1, es decir, 1 mol de ácido reacciona con 1 mol de base, por lo que, conociendo los moles de ácido, HI, en su disolución acuosa, se conocen los moles de NaOH y de ellos el volumen de su disolución en el que han de estar contenidos.

Moles de HI en su disolución: $n(\text{HI}) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,2 \text{ L} = 0,02 \text{ moles de HI}$, que son los moles que han de estar contenidos en el volumen de disolución de NaOH que se tome para producir la neutralización, es decir, $V(\text{NaOH}) = \frac{\text{moles NaOH}}{\text{Molaridad}} = \frac{0,02 \text{ moles}}{0,4 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,05 \text{ L} = 50 \text{ mL}$.

b) El pH de la disolución resultante dependerá de cuál de los reactivos se encuentra en exceso. Los moles de ácido y base utilizados son:

Moles de ácido: $n(\text{HI}) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,01 \text{ moles de ácido}$;

Moles de base: $n(\text{NaOH}) = M' \cdot V' = 0,4 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,04 \text{ moles de ácido}$.

Se comprueba que el reactivo en exceso es la base, siendo 0,03 los moles que sobran después de la neutralización. Luego, la concentración de los iones hidróxidos en la nueva disolución es:

$$[\text{OH}^-] = \frac{\text{moles} = \text{OH}^-}{\text{Volumen disolución}} = \frac{0,03 \text{ moles}}{0,2 \text{ L}} = 0,15 \text{ M}.$$

De esta concentración se determina su pOH que restado de 14 proporciona el valor del pH de la disolución: $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,15 = 0,82$, de donde, $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0,82 = 13,18$.

Resultado: a) $V(\text{NaOH}) = 50 \text{ mL}$; b) $\text{pH} = 13,18$.

PROBLEMA 3.- a) En un proceso electrolítico empleando dicloruro de níquel (cloruro de níquel (II)), se depositan 2,5 g de níquel sobre una pieza metálica. Si se emplea una corriente de 2 A ¿Cuánto tiempo será necesario para completar el proceso?

b) Justifica si reaccionará con un ácido una pieza recubierta de níquel.

c) Razona si el ion Ni^{2+} podrá oxidar la plata metálica.

DATOS: $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$
 $A_r(\text{Ni}) = 58,7 \text{ u}$; $1F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

a) A partir de la ecuación deducida de las leyes de Faraday, se obtiene el tiempo necesario para que se deposite la masa de níquel indicada. La semirreacción de reducción es:

Cátodo: $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$, siendo el tiempo que hay que emplear:

$$t = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot I} = \frac{2,5 \text{ g} \cdot 2 \cdot 96.500 \text{ A} \cdot \text{s}}{58,7 \text{ g} \cdot 2 \text{ A}} = 4.109,9 \text{ seg} = 1,14 \text{ horas.}$$

b) Semirreacción de oxidación es: $\text{Ni} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^{2+}$, $E^\circ = 0,23 \text{ V}$ (positivo por ser oxidación)

Semirreacción de reducción es: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ $E^\circ = 0,00 \text{ V}$

Sumando las semirreacciones con sus potenciales, se obtiene el potencial de la reacción:



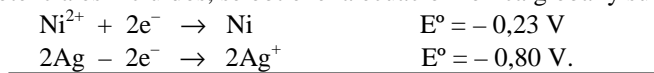
$\text{Ni} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2$ $E^\circ_r = 0,23 \text{ V}$, que al ser positivo indica que la reacción se produce, luego, el níquel reacciona con un ácido.

c) Para que el Ni^{2+} oxide a la plata metálica, Ag, él ha de reducirse a níquel metálico, Ni. Las semirreacciones que han de tener lugar son:

Semirreacción de reducción: $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$ $E^\circ = -0,23 \text{ V}$

Semirreacción de oxidación: $\text{Ag} - 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^+$ $E^\circ = -0,80 \text{ V}$. (Por ser oxidación)

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 2 para igualar los electrones y sumándolas, con los potenciales incluidos, se obtiene la ecuación iónica global y su potencial:



$\text{Ni}^{2+} + 2\text{Ag} \rightarrow \text{Ni} + 2\text{Ag}^+$ $E^\circ_r = -1,03 \text{ V}$, que al ser negativo indica que la reacción no se produce, luego, el catión níquel no oxida a la plata metálica.

Resultado: a) t = 1,14 horas; b) Si reacciona; c) No la oxida.