

## PROPUESTA I

**CUESTIÓN 3.- Dada la siguiente reacción redox:  $\text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$**

- ¿Cuál es la especie oxidante y cuál es la reductora? ¿Qué especie se oxida y cuál se reduce?
- Escribe las semirreacciones de oxidación y reducción, así como la reacción global.
- Nombra los siguientes compuestos que intervienen en la reacción anterior:  $\text{NaI}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

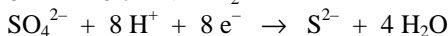
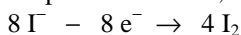
Solución:

a) Especie oxidante es la que provoca la oxidación de otra especie, mientras que especie reductora es la que produce la reducción de otra. El yoduro sódico es la especie reductora por provocar la reducción del ácido sulfúrico, y el ácido sulfúrico es la especie oxidante por provocar la oxidación del yoduro sódico. Por tanto, el yoduro sódico es la especie que se oxida y el ácido sulfúrico la que se reduce.

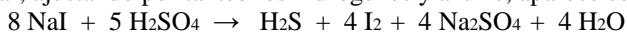
b) Las semirreacciones de oxido-reducción son:



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 4 para igualar los electrones intercambiados y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



$8 \text{I}^- + \text{SO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ \rightarrow 4 \text{I}_2 + \text{S}^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}$ , y sustituyendo estos valores en la ecuación molecular, ajustando por tanteo los hidrógenos y azufre, aparece ésta ajustada:



c) Yoduro sódico; ácido sulfúrico; sulfuro de hidrógeno (ácido sulfhídrico); sulfato sódico.

**PROBLEMA 1.- El  $\text{CO}_2$  reacciona a  $337^\circ\text{C}$  con  $\text{H}_2\text{S}$  según:**

$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COS}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . En un reactor de 2,5 L se introducen 4,4 g de  $\text{CO}_2$  y suficiente cantidad de  $\text{H}_2\text{S}$  para que una vez alcanzado el equilibrio la presión total sea 10 atm y los moles de agua en equilibrio son 0,01.

a) Calcula la composición de la mezcla en equilibrio.

b) El valor de las constantes  $K_p$  y  $K_c$ .

**DATOS:**  $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$ ;  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Solución:

a) Los moles de  $\text{CO}_2$  que se introducen en el reactor son:  $n = \frac{4,4 \text{ g}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,1$  moles, y si en el

equilibrio aparecen 0,01 moles de agua, ello significa que en el equilibrio hay también 0,01 moles de COS y  $0,1 - 0,01 = 0,09$  moles de  $\text{CO}_2$ .

Al haber un exceso de  $\text{H}_2\text{S}$  y ser la presión total en el equilibrio 10 atm, llamando x a los moles de  $\text{H}_2\text{S}$  en el equilibrio, los moles totales serán  $0,09 + 0,01 + 0,01 + x = 0,11 + x$ , que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales después de despejar el número de moles, sustituir valores y

operar, se obtiene para x el valor:  $(0,11 + x) = \frac{10 \text{ atm} \cdot 2,5 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 610 \text{ K}} = 0,5 \Rightarrow x = 0,39$  moles.

Luego, la composición de la mezcla en el equilibrio es: 0,09 moles de  $\text{CO}_2$ , 0,39 moles de  $\text{H}_2\text{S}$  y 0,01 moles de COS y  $\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente.

b) Dividiendo los moles de cada especie en el equilibrio entre el volumen del reactor, se tiene la concentración de cada una de ellas, que llevadas a la  $K_c$  y operando sale su valor.

$$K_c = \frac{[\text{COS}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2\text{S}]} = \frac{\frac{0,01}{2,5} \cdot \frac{0,01}{2,5}}{\frac{0,09}{2,5} \cdot \frac{0,39}{2,5}} = 0,00285.$$

De la relación entre las constantes de equilibrio  $K_p$  y  $K_c$  se obtiene el valor de  $K_p$ :

$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ , y como  $\Delta n = 0$ , ambas constantes tienen el mismo valor, es decir,  $K_p = 0,00285$ .

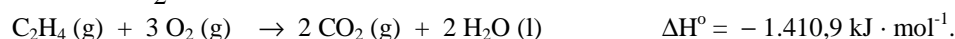
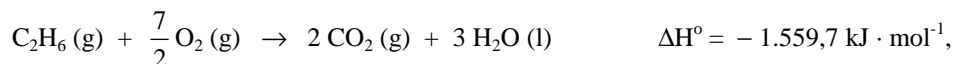
**Resultado:** a)  $\text{CO}_2 = 0,009$ ;  $\text{H}_2\text{S} = 0,39$ ;  $\text{COS} = \text{H}_2\text{O} = 0,01$  moles; b)  $K_p = K_c = 0,00285$ .

**PROBLEMA 2.-** Sabiendo que las entalpías de combustión del etano [C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (g)] y eteno [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (g)] son -1559,7 y -1410,9 kJ · mol<sup>-1</sup>, respectivamente, y que las entalpías de formación del agua [H<sub>2</sub>O (l)] y dióxido de carbono [CO<sub>2</sub> (g)] son -285,8 y -393,5 kJ · mol<sup>-1</sup>, respectivamente:

- Calcula las entalpías de formación de etano y eteno.
- Calcula aplicando la ley de Hess la variación de entalpía para el proceso:  
C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (g) + H<sub>2</sub> (g) → C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (g).
- Para el proceso anterior, la variación de entropía es -110,6 J · mol<sup>-1</sup> · K. ¿A partir de qué temperatura es espontáneo dicho proceso? Justifica la respuesta.

Solución:

- a) Las reacciones de combustión de ambos gases son:



La entalpía de reacción de la combustión del etano es:

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = 2 \cdot \Delta H_f^\circ \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) - \Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \\ &\Rightarrow -1.559,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 2 \cdot (-393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 3 \cdot (-285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - \Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \\ \Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) &= -787 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 857,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 1.559,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -84,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

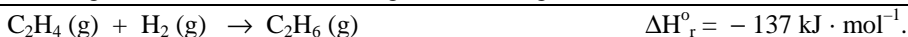
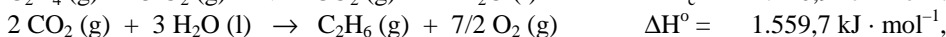
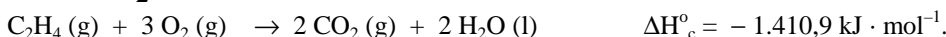
La entalpía de reacción de la combustión del eteno es:

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = 2 \cdot \Delta H_f^\circ \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \cdot \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) - \Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) \\ &\Rightarrow -1.410,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 2 \cdot (-393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 2 \cdot (-285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - \Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) \\ \Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) &= -787 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 571,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 1.410,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 52,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

- b) La reacción de combustión del hidrógeno es:



Sumando las ecuaciones de combustión del hidrógeno, eteno y la inversa de la ecuación de combustión del etano, cambiando el signo de su entalpía, se tiene la ecuación de hidrogenación del eteno:



- c) La espontaneidad de una reacción viene determinada por el valor negativo de su variación de energía libre,  $\Delta G^\circ < 0$ , y como  $\Delta G = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$ , al ser la variación de entalpía y de entropía de la reacción negativas, la reacción es espontánea, teóricamente, a temperaturas bajas, a partir del valor:  $T =$

$$\frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{-137 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{-110,6 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 1.238,7 \text{ K}.$$

**Resultado:** a)  $\Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) = -84,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) = 52,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; b)  $\Delta H_r^\circ = -137 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; c) 1.238,7 K.

## PROPUESTA II

**CUESTIÓN 2.-** Supón una celda galvánica espontánea (pila). Razona si son verdaderas o falsas cada una de las siguientes afirmaciones:

- Los electrones se desplazan del cátodo al ánodo.
- Los electrones atraviesan el puente salino.
- La reducción tiene lugar en el electrodo positivo.
- La f.e.m. de la pila no depende de los potenciales de cada electrodo y su valor tiene que ser siempre negativo para que la reacción sea espontánea.

Solución:

- a) Falsa. En el ánodo se produce la oxidación al perder los átomos del electrodo electrones que se desplazan hacia el cátodo. La demostración de ello es la pérdida de masa del electrodo al pasar sus átomos a la disolución como cationes.

b) Falsa. La función del puente salino es la de mantener la neutralidad eléctrica de las disoluciones en las que se introducen el ánodo y el cátodo. El puente salino lo constituye una disolución de un electrolito inerte.

c) Verdadera. El polo positivo lo constituye el cátodo y en él se produce la reducción (ganancia de electrones) de los cationes de la disolución en la que se encuentra sumergido. Se prueba por el aumento de masa del electrodo.

d) Falsa. Para obtener la fuerza electromotriz de una pila hay que restar al potencial del cátodo el del ánodo (cambiado de signo por producirse oxidación), y sólo si el valor que se obtiene es positivo, la reacción es espontánea

**PROBLEMA 2.- Un compuesto orgánico está formado por carbono, hidrógeno y oxígeno. 1,0 g de ese compuesto ocupa un volumen de 1,0 L a 333 mm de Hg y 200 °C. Por combustión de 10 g del compuesto se obtienen 0,455 moles de CO<sub>2</sub> y 0,455 moles de H<sub>2</sub>O. Calcula:**

a) **La fórmula empírica.**

b) **La fórmula molecular del compuesto.**

**DATOS:** A<sub>r</sub> (C) = 12 u; A<sub>r</sub> (O) = 16 u; A<sub>r</sub> (H) = 1 u ; R = 0,082 atm · L · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>.

Solución:

a) Despejando la masa molar en la ecuación de los gases ideales, sustituyendo valores y operando, se obtiene:

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{P \cdot V} = \frac{1,0 \text{ g} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 473 \text{ K}}{333 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot 1,0 \text{ L}} = 88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Los moles de compuesto que se queman son  $\frac{10 \text{ g}}{88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,113$  moles. Si los subíndices de los

elementos en el compuesto son “x”, “y” y “z”, se determinan de la estequiometría de la ecuación de combustión y los moles de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O que se obtienen: C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> + O<sub>2</sub> → x CO<sub>2</sub> + y H<sub>2</sub>O, es decir, si un mol de compuesto produce “x” moles de CO<sub>2</sub>, “x” átomos de C, e “y” moles de H<sub>2</sub>O, 2 · “y” átomos

de H, sus valores serán  $x = y = \frac{0,455}{0,113} = 4$ , de donde se deduce que el número de átomos de C es 4 y el de

H es 4 · 2 = 8, por lo que, para completar la fórmula molecular del compuesto falta el valor de “z”, que se obtiene restando a la masa molar en gramos, la suma de las masas molares en gramos del carbono e

hidrógeno y dividirla por la masa molar del oxígeno: 88 g – 48 g – 8 g = 32 g, de donde, “z” =  $\frac{32}{16} = 2$ .

Luego, la fórmula molecular del compuesto es C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, y su fórmula empírica C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O.

**Resultado: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O y C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>.**

**PROBLEMA 3.- Calcula:**

a) **El pH de una disolución de HCl del 2 % en peso y de densidad 1,008 g.cm<sup>-3</sup>.**

b) **La masa de KOH necesaria para preparar 15 L de una disolución de pH 12,90.**

c) **El pH de la disolución resultante obtenida de mezclar 10 mL de la disolución a) y 30 mL de la disolución b).**

**DATOS:** A<sub>r</sub> (H) = 1 u; A<sub>r</sub> (O) = 16 u; A<sub>r</sub> (K) = 39 u ; A<sub>r</sub> (Cl) = 35,5 u.

Solución:

a) La concentración molar de la disolución, suponiendo un litro de la misma es:

$$1,18 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{36 \text{ g ClH}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol ClH}}{36,5 \text{ g ClH}} = 0,55 \text{ M}$$

Por ser un ácido muy fuerte se encuentra totalmente ionizado, siendo la concentración de iones oxonios es la misma que la de la disolución, por lo que, el pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,55 = 0,26.$$

b) El hidróxido de potasio es una base fuerte que en disolución esta totalmente ionizada, y al ser su pH = 12,9, ello indica que su pOH es 14 – 12,9 = 1,1, es decir, la concentración de iones hidróxidos es:  $[\text{OH}^-] = 10^{1,1} = 10^{0,9} \cdot 10^{-2} = 7,94 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . Luego, si para preparar 1 L de disolución se necesitan 0,0794

moles, para los 15 L se necesitarán  $0,0794 \cdot 15 = 1,191$  moles, que multiplicados por la masa molar del hidróxido se tiene:  $1,191 \cdot 56 = 66,7$  g.

c) Los moles contenidos en los 10 mililitros de disolución son:

$$n = M \cdot V = 0,55 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,010 \text{ L} = 0,0055 \text{ moles, y los contenidos en los 30 mL son:}$$

$$n = M \cdot V = 0,0794 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,030 \text{ L} = 0,00238 \text{ moles.}$$

La ecuación de la reacción de neutralización es:  $\text{HCl} + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ , en la que se observa que 1 mol de ácido reacciona con 1 mol de base. Como el ácido es el que se encuentra en exceso,  $0,0055 - 0,00238 = 0,00312$  moles, que al encontrarse disueltos en un volumen de 40 mL, proporciona a

la disolución la concentración:  $M = \frac{0,00312 \text{ moles}}{0,040 \text{ L}} = 0,078 \text{ M}$ , que produce un  $\text{pH} = -\log 0,078 = 1,11$ .

**Resultado: a) pH = 0,26; b) 66,7 g; c) pH = 1,11.**