

BLOQUE 2

PROBLEMA 2A.- El análisis químico del agua oxigenada, se realiza disolviendo una muestra en ácido sulfúrico diluido y valorando con una disolución de permanganato de potasio, según la reacción (no ajustada):



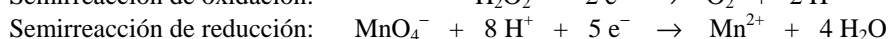
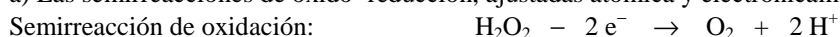
A una muestra de 25 mL de agua oxigenada se le añaden 10 mL de ácido sulfúrico diluido y se valora con permanganato de potasio 0,02 M, gastándose 25 mL.

- Escribe la ecuación ajustada de esta reacción.
- Calcula la molaridad de la disolución de agua oxigenada.
- ¿Qué volumen de oxígeno, medido a 0 °C y 1 atm de presión, produce la reacción?

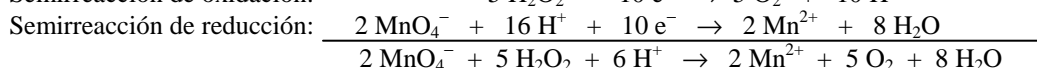
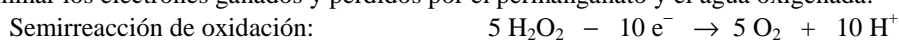
DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

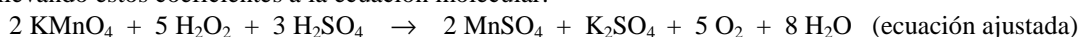
a) Las semirreacciones de oxido-reducción, ajustadas atómica y electrónicamente son:



Sumando ambas semirreacciones, después de multiplicar la primera por 5 y la segunda por 2, para eliminar los electrones ganados y perdidos por el permanganato y el agua oxigenada:



y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular:



b) Para calcular la concentración molar de la disolución de agua oxigenada, se necesita conocer sus moles disueltos en el volumen dado y, para ello, se determinan los moles consumidos de KMnO_4 en la valoración. De la estequiometría de la ecuación química se obtienen los moles de H_2O_2 , y de la definición de molaridad la concentración molar de la disolución:

$$\text{Moles consumidos de } \text{KMnO}_4: n = M \cdot V = 0,02 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,025 \text{ L} = 0,0005 \text{ moles};$$

$$\text{Moles de } \text{H}_2\text{O}_2: 0,0005 \text{ moles } \text{KMnO}_4 \cdot \frac{5 \text{ moles } \text{H}_2\text{O}_2}{2 \text{ moles } \text{KMnO}_4} = 0,00125 \text{ moles.}$$

Como estos moles se encuentran disueltos en un volumen de 0,025 L, la concentración molar de la disolución es:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,00125 \text{ moles}}{0,025 \text{ L}} = 0,05 \text{ M.}$$

c) De la estequiometría de la reacción se calculan los moles de oxígeno que se desprenden, y aplicando a estos la ecuación de estado de los gases ideales se obtiene el volumen que ocupan.

$$0,0005 \text{ moles } \text{KMnO}_4 \cdot \frac{5 \text{ moles } \text{O}_2}{2 \text{ moles } \text{KMnO}_4} = 0,00125 \text{ moles de } \text{O}_2, \text{ que llevados a la ecuación de estado de}$$

los gases ideales, despejando el volumen y operando:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,00125 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 0,028 \text{ L.}$$

Resultado: b) 0,05 M; c) $V = 0,028 \text{ L} = 28,0 \text{ mL}$.

BLOQUE 3

CUESTIÓN 3A.- a) Deduce razonadamente si se forma un precipitado de sulfato de bario, BaSO_4 , al mezclar 100 mL de sulfato de sodio, Na_2SO_4 , $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ y 50 mL de cloruro de bario, BaCl_2 , 0,015 M.

b) Indica como evolucionará el equilibrio anterior en cada uno de los tres supuestos siguientes:

b₁) Se añade Ba^{2+} en forma de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. b₂) Se añade SO_4^{2-} en forma de K_2SO_4 .

b₃) Se aumenta el volumen añadiendo agua hasta 1 L.

DATOS: $K_{\text{ps}} = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Solución:

a) Las sales en disolución se encuentran totalmente ionizadas.

Para conocer las concentraciones de los distintos iones en la disolución que se forma al mezclar ambas disoluciones, se determinan sus moles, se dividen por el volumen total de la nueva disolución y se halla el producto iónico, que se compara con el producto de solubilidad dado; si Q es menor o igual que K_s no se producirá precipitación y si es mayor sí.

Moles de Na_2SO_4 : $n = M \cdot V = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot 0,1 \text{ L} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ moles de } \text{SO}_4^{2-}$.

Moles de MgCl_2 : $n = M \cdot V = 0,015 \text{ moles} \cdot 0,050 \text{ L} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles de } \text{Ba}^{2+}$.

El equilibrio de ionización del BaSO_4 es: $\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$.

Las concentraciones de los iones SO_4^{2-} y Mg^{2+} en la nueva disolución, cuyo volumen es 150 mL

$$\text{son: } [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{0,000075 \text{ moles}}{0,15 \text{ L}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}; \quad [\text{Ba}^{2+}] = \frac{0,00075 \text{ moles}}{0,15 \text{ L}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Sustituyendo las concentraciones en la expresión del producto iónico del BaSO_4 y operando: $Q = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot 5 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}^2$ que es mucho mayor que K_s , lo que pone de manifiesto que se produce precipitación.

b) b₁) Al añadir Ba^{2+} en forma de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ el equilibrio no se altera, pues en la disolución hay un exceso de iones Ba^{2+} respecto de los iones SO_4^{2-} , no evolucionando el equilibrio anterior por no haber suficientes iones SO_4^{2-} para provocar más precipitado.

b₂) Es el caso contrario al anterior, es decir, hay un exceso de iones Ba^{2+} y la adición de iones SO_4^{2-} , en forma de K_2SO_4 , favorece la producción de más precipitado, evolucionando el equilibrio hacia la izquierda.

b₃) Si se aumenta el volumen añadiendo agua hasta 1 L, la concentración de los iones disminuye en la misma proporción, pero manteniendo el producto iónico Q mayor que K_s , por lo que el equilibrio no evoluciona en ningún sentido.

BLOQUE 4

PROBLEMA 4A.- El yodo reacciona con el hidrógeno según la siguiente ecuación:



El análisis de una mezcla gaseosa de I_2 , H_2 y HI contenida en un recipiente de 1 L a 227 °C, donde se ha alcanzado el equilibrio, dio el siguiente resultado: $2,21 \cdot 10^{-3}$ moles de HI ; $1,46 \cdot 10^{-3}$ moles de I_2 y $2,09 \cdot 10^{-3}$ moles de H_2 .

a) ¿Cuál es la presión de cada gas en el equilibrio y presión total a 227 °C?

b) Escribe la expresión de K_p y calcula su valor numérico.

c) En el mismo recipiente, después de hecho el vacío, se introducen 10 g de I_2 y 10 g de HI y se mantiene la temperatura de 227 °C. Calcula la cantidad (en gramos) de cada uno de los componentes de la mezcla gaseosa cuando se alcanza el equilibrio.

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{I}) = 126,9 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) Llevando los moles de cada uno de los gases a la ecuación de estado de los gases ideales, se obtiene, después de despejar la presión, sustituir las demás variables por sus valores y operar, el valor de la presión para cada gas:

$$P_{\text{HI}} \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{HI}} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2,21 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0,091 \text{ atm}.$$

$$P_{\text{I}_2} \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{I}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1,46 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0,06 \text{ atm}.$$

$$P_{\text{H}_2} \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{H}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2,09 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0,086 \text{ atm}.$$

La presión total en el equilibrio es la suma de las presiones parciales de los gases:

$$P_t = P_{\text{HI}} + P_{\text{I}_2} + P_{\text{H}_2} = 0,091 \text{ atm} + 0,06 \text{ atm} + 0,086 \text{ atm} = 0,237 \text{ atm}.$$

También puede obtenerse la presión total en el equilibrio sumando los moles totales de los gases en el equilibrio, despejando la presión de la ecuación de estado de los gases ideales, sustituir las variables por sus valores y operar.

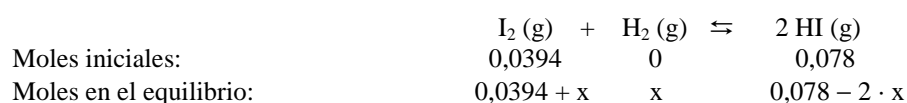
$$b) K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{I_2} \cdot P_{H_2}} = \frac{0,091^2 \text{ atm}^2}{0,06 \text{ atm} \cdot 0,086 \text{ atm}} = 1,6.$$

Por ser el número de moles en cada miembro del equilibrio iguales, $\Delta n = 0$, por lo que K_c tiene el mismo valor que K_p . En efecto, de la expresión que relaciona ambas constantes: $K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, y como $(R \cdot T)^0 = 1$, resulta que $K_c = K_p$.

$$c) \text{ Los moles que se introducen de HI e } I_2 \text{ son: } n(\text{HI}) = 10 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{127,9 \text{ g}} = 0,078 \text{ moles};$$

$$n(I_2) = 10 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{253,8 \text{ g}} = 0,0394 \text{ moles}.$$

Al ser superior el número de moles de HI, el equilibrio se produce al descomponerse el HI en sus elementos. Los moles iniciales y en el equilibrio, siendo x los moles que se disocian de HI por mol, son:



Por ser el volumen del recipiente 1 L, los moles de cada especie coincide con su concentración, por lo que llevándolas a la constante de equilibrio K_c y resolviendo la ecuación de segundo grado que aparece, se obtiene el valor de x :

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[I_2] \cdot [H_2]} \Rightarrow 1,6 = \frac{(0,078 - 2 \cdot x)^2}{(0,0394 + x) \cdot x} \Rightarrow 2,4 \cdot x^2 - 0,375 \cdot x + 0,006 = 0.$$

Las soluciones de la ecuación son: $x_1 = 0,138$ moles, superior a los introducidos y por tanto no válida, y $x_2 = 0,0181$ moles, solución válida por ser inferior a los valores introducidos.

Los moles de cada gas en el equilibrio son: $n(I_2) = 0,0575$ moles; $n(H_2) = 0,0181$ moles y $0,0418$ moles de HI, que pasados a gramos son:

$$I_2: 0,0575 \text{ moles} \cdot \frac{253,8 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 14,59 \text{ g}; \quad H_2: 0,0181 \text{ moles} \cdot \frac{2 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,0362 \text{ g};$$

$$HI: 0,0418 \text{ moles} \cdot \frac{127,9 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 5,346 \text{ g}.$$

**Resultado: a) P (HI) = 0,091 atm; P (I₂) = 0,06 atm; P (H₂) = 0,086 atm; P_t = 0,237 atm;
b) K_p = 1,6; c) 5,346 g HI; 0,0362 g H₂; 14,59 g I₂.**

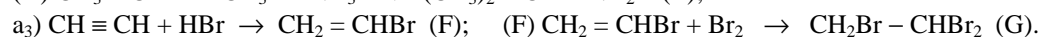
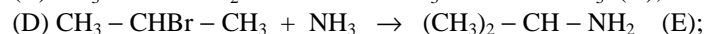
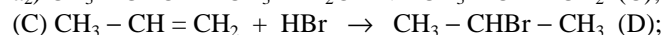
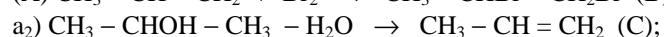
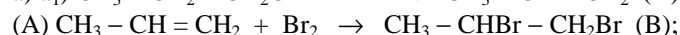
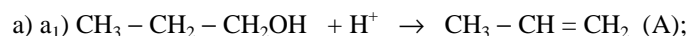
BLOQUE 5

CUESTIÓN 5A.- a) Formula cada uno de los productos orgánicos que aparecen en las siguientes reacciones:



b) Nombra los compuestos orgánicos A, B, C, D, E, F y G del esquema anterior.

Solución:



b) (A): $CH_3 - CH = CH_2$ propeno; (B): $CH_3 - CHBr - CH_2Br$ 1,2-dibromopropano;

(C): $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$ propeno; (D): $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{CH}_3$ 2-bromopropano;
(E): $(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - \text{NH}_2$ isopropilamina; (1-metil-etilamina); (F): $\text{CH}_2 = \text{CHBr}$ bromoeteno;
(G): $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CHBr}_2$ 1,1,2-tribromoetano.

CUESTIÓN 5B.- Formula o nombra, según corresponda:

a) Propanona; b) 1, 2, 3-propanotriol; c) ácido butanoico; d) trióxido de azufre;
e) pentaóxido de dinitrógeno; f) $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$;
g) $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_3$; h) NaClO ; i) O_3 ; j) H_3PO_4 .

Solución:

a) $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$; b) $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$; c) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$;
d) SO_3 ; e) N_2O_5 ; f) 3-pentín-2-ol; g) 2-metilpropano; h) hipoclorito de sodio;
i) ozono; j) ácido fosfórico.