

## VALENCIA

**Problema 1.** El nitrato de amonio,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , es una sal que se utiliza como fertilizante, aunque, bajo ciertas condiciones, se descompone explosivamente según la ecuación química siguiente no ajustada:  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Un bidón de 50 L contiene 0,5 kg de una sustancia que tiene un 80 % de riqueza en nitrato de amonio. Si se calienta y llegase a explotar totalmente, calcula:

a) La presión total que ejercerían los gases liberados si la temperatura del recipiente es de 75 ° C.

b) ¿Qué volumen de agua se obtendría?

Datos: Densidad del agua =  $0,975 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ .  $A_r(\text{H}) = 1,0 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{N}) = 14,0 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{O}) = 16,0 \text{ u}$ .  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Solución:

a) Los kg de nitrato de amonio contenidos en los 0,5 kg de sustancia son:

$$0,5 \text{ kg sustancia} \cdot \frac{0,80 \text{ Kg } \text{NH}_4\text{NO}_3}{1 \text{ Kg sustancia}} = 0,4 \text{ kg } \text{NH}_4\text{NO}_3, \text{ a los que corresponden los moles:}$$

$$n(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \frac{400 \text{ g}}{80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5 \text{ moles.}$$

La ecuación explosiva del nitrato de amonio ajustada es:

$2 \text{ NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \rightarrow 2 \text{ N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$ , en la que 2 moles de nitrato de amonio sólido producen 2 moles de  $\text{N}_2$ , 1 mol de  $\text{O}_2$  y 4 moles de agua gaseosos, por lo que, los 5 moles de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  dan los siguientes moles de  $\text{N}_2(\text{g})$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ :

$$\text{Moles de } \text{N}_2(\text{g}): \frac{5 \text{ moles } \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2 \text{ moles } \text{N}_2}{2 \text{ moles } \text{NH}_4\text{NO}_3} = 5 \text{ moles.}$$

$$\text{Moles de } \text{O}_2(\text{g}): \frac{5 \text{ moles } \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 1 \text{ mol } \text{O}_2}{2 \text{ moles } \text{NH}_4\text{NO}_3} = 2,5 \text{ moles.}$$

$$\text{Moles de } \text{H}_2\text{O}(\text{l}): \frac{5 \text{ moles } \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4 \text{ moles } \text{H}_2\text{O}}{2 \text{ moles } \text{NH}_4\text{NO}_3} = 10 \text{ moles.}$$

Los moles totales de gases producidos en la explosión son  $5 + 2,5 + 10 = 17,5$  moles, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales después de despejar la presión, sustituir las demás variables por sus valores y operar, se obtiene el valor:

$$P = \frac{n_t \cdot R \cdot T}{V} = \frac{17,5 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 348 \text{ K}}{50 \text{ L}} = 4,28 \text{ atm.}$$

b) La masa de agua que se obtiene es:  $10 \text{ moles } \text{H}_2\text{O} \cdot 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 180 \text{ g}$ , a los que corresponde

$$\text{el volumen: } V = \frac{\text{masa}}{\text{densidad}} = \frac{180 \text{ g}}{0,975 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}} = 185 \text{ mL} = 0,185 \text{ L.}$$

**Resultado: a) P = 4,28 atm; b) V ( $\text{H}_2\text{O}$ ) = 0,185 L.**

**Problema 2.** El dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , reacciona con carbono, C, para dar monóxido de carbono, CO, de acuerdo con el equilibrio:  $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ CO}(\text{g})$

En un reactor de 50 L de volumen, mantenido a 700 °C, en el que se ha hecho previamente el vacío, se introduce  $\text{CO}_2$  hasta que la presión en su interior alcanza 0,52 atm y, posteriormente, se añade un exceso de carbono. Una vez alcanzado el equilibrio la presión en el interior del reactor es de 0,95 atm.

a) Calcula las constantes  $K_p$  y  $K_c$  del equilibrio planteado.

b) Si tras vaciar completamente el reactor, se introduce únicamente CO hasta alcanzar una presión de 0,5 atm, calcula la masa (en gramos) de cada uno de los tres componentes de la mezcla una vez se alcance el equilibrio.

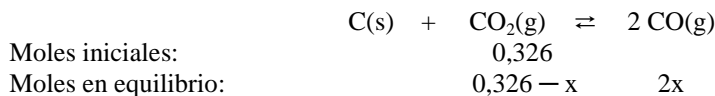
Datos:  $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$ .  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Solución:

a) Los moles de CO<sub>2</sub> introducidos en el reactor se obtiene despejando los moles en la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo las variables por sus valores y operando:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,52 \text{ atm} \cdot 50 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 973 \text{ K}} = 0,326 \text{ moles.}$$

Los moles iniciales y en el equilibrio de los distintos gases, siendo x los moles de CO<sub>2</sub> que reaccionan son:



Los moles gaseosos totales en el equilibrio son:  $0,326 - x + 2x = 0,326 + x$  moles, que despejados en la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo las variables por sus valores y operando, se obtiene para x el valor:

$$0,326 + x = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,95 \text{ atm} \cdot 50 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 973 \text{ K}} = 0,595 \Rightarrow x = 0,595 - 0,326 = 0,269 \text{ moles.}$$

Luego, los moles en el equilibrio de cada especie gaseosa son:

CO<sub>2</sub> (g) = 0,326 - 0,269 = 0,057 moles; CO (g) = 2 · 0,269 = 0,538 moles, siendo sus concentraciones en el equilibrio:

$$[\text{CO}_2] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,057 \text{ moles}}{50 \text{ L}} = 0,00114 \text{ M;}$$

$$[\text{CO}] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,538 \text{ moles}}{50 \text{ L}} = 0,011 \text{ M.}$$

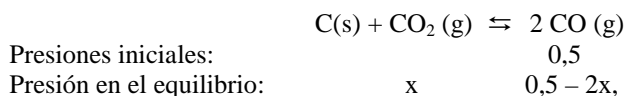
Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio K<sub>c</sub> y operando se obtiene su valor:

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{0,011^2}{0,00114} = 0,106.$$

De la relación entre las constantes de equilibrio K<sub>c</sub> y K<sub>p</sub> se determina el valor de la desconocida, K<sub>p</sub>: K<sub>p</sub> = K<sub>c</sub> · (R · T)<sup>Δn</sup>, siendo Δn la diferencia entre los moles gaseosos de los productos y reactivos, es decir, Δn = 2 - 1 = 1. Luego, el valor de K<sub>p</sub> es:

$$K_p = 0,106 \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 973 \text{ K})^1 = 8,46.$$

b) Procediendo de igual manera que en el apartado anterior, admitiendo que son x los moles de CO que reaccionan, la presión al inicio y en el equilibrio de las distintas sustancias es:



que llevadas a la constante de equilibrio K<sub>p</sub> y operando se obtiene el valor de x:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{(0,5 - 2x)^2}{x} = \frac{0,25 - 2x + 4x^2}{x} \Rightarrow 4x^2 - 10,22x + 0,25 = 0, \text{ que resuelta da para}$$

x el valor: x<sub>1</sub> = 0,0247 atm, siendo la presión de cada gas en el equilibrio:

$$P_{\text{CO}_2} = 0,0247 \text{ atm; } P_{\text{CO}} = 0,45 \text{ atm.}$$

Despejando los moles en la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo las variables por sus valores y operando se obtienen los moles de cada gas:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,0247 \text{ atm} \cdot 50 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 973 \text{ K}} = 0,015 \text{ moles.}$$

$$n(\text{CO}) = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,45 \text{ atm} \cdot 50 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 973 \text{ K}} = 0,28 \text{ moles.}$$

La masa de cada sustancia es: gramos CO<sub>2</sub> = 0,015 moles · 44 g · mol<sup>-1</sup> = 0,66 g.

Gramos CO = 0,28 moles · 28 g · mol<sup>-1</sup> = 7,84 g.

Como la estequiometría de la reacción indica que 2 moles de CO producen 1 mol de C, de carbono se habrán formado la mitad de los moles de CO, es decir, 0,14 moles, cuya masa es:

0,14 moles · 12 g · mol<sup>-1</sup> = 1,68 g.

**Resultado: a) K<sub>c</sub> = 0,106; K<sub>p</sub> = 8,46; b) CO<sub>2</sub> = 0,66 g; CO = 7,84 g; C = 1,68 g.**

**Problema 3. El ácido glicólico es un ácido monoprótico, HA, que se utiliza por los dermatólogos para desvanecer arrugas y disminuir el acné debido a su carácter irritante. El efecto que produce**

en la piel depende de la concentración utilizada; de hecho, sólo los dermatólogos pueden utilizar disoluciones con pH por debajo de 3.

a) Si la constante de acidez,  $K_a$ , del ácido glicólico es de  $1,48 \cdot 10^{-4}$ , calcula la concentración de ácido que tendrá que utilizar un dermatólogo para que el pH de la disolución que va a utilizar en un tratamiento sea de 2.

b) Si el dermatólogo toma 20 mL de la disolución anterior y añade agua hasta un volumen total de 70 mL, ¿qué pH tendrá ahora la nueva disolución de ácido glicólico?

Solución:

a) El equilibrio de disociación de la disolución del ácido es:  $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ , y si el pH de la disolución es 2, la concentración de iones oxonios,  $H_3O^+$ , es:  $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2}$  M, que es también la concentración de los iones  $A^-$

Siendo  $C_0$  la concentración inicial del ácido, la concentración de las distintas especies al inicio y en el equilibrio es:



Llevando estas concentraciones a la constante ácida,  $K_a$ , y operando se obtiene el valor de  $C_0$ .  $K_a$

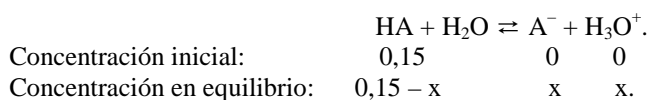
$$= \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \rightarrow 1,48 \cdot 10^{-4} = \frac{(10^{-2})^2}{(C_0 - 10^{-2})}, \text{ siendo } C_0 = \frac{10^{-4} + 1,48 \cdot 10^{-6}}{1,48 \cdot 10^{-4}} = 0,686 \text{ M.}$$

b) Los moles de ácido contenidos en 20 mL de la disolución anterior son:

$n(HA) = M \cdot V = 0,686 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,020 \text{ L} = 0,0137 \text{ moles}$ , que al encontrarse disueltos en un volumen total de  $0,07 \text{ L} + 0,02 \text{ L} = 0,09 \text{ L}$ , proporciona a la nueva disolución del ácido la concentración  $[HA] =$

$$\frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,0137 \text{ moles}}{0,09 \text{ L}} = 0,15 \text{ M.}$$

Suponiendo que es  $x$  la concentración de ácido que se ioniza, la concentración de las especies al inicio y en el equilibrio es:



Llevando estas concentraciones a la constante ácida,  $K_a$ , y operando se obtiene el valor de  $x$ .  $K_a$

$$= \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \rightarrow 1,48 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{(0,15 - x)} \rightarrow x^2 + 1,48 \cdot 10^{-4}x - 2,22 \cdot 10^{-5} = 0, \text{ que resuelta da}$$

para  $x$  el valor  $0,0048 \text{ M}$ , y el pH de la disolución formada es:

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 0,0048 = 2,3.$$

**Resultado: a)  $[HA] = 0,686 \text{ M}$ ; b)  $pH = 2,3$ .**

**Problema 4.** En el departamento de calidad de una industria se desea determinar el porcentaje de hierro en un alambre. Para ello, se disuelve, en medio ácido, un trozo de alambre que pesa 3,125 g, obteniéndose finalmente 500,0 mL de una disolución de  $Fe^{2+}$  (ac). Se tratan 50,0 mL de esta disolución con una disolución de dicromato de potasio 0,02 M, necesitando 32,0 mL para la reacción completa del  $Fe^{2+}$  (ac), de acuerdo con la ecuación química siguiente no ajustada:



a) Identifica justificadamente el agente oxidante y el reductor. Ajusta la ecuación química.

b) Calcula el porcentaje de hierro en el alambre.

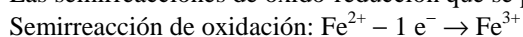
Datos:  $A_r(Fe) = 55,8 \text{ u}$ .

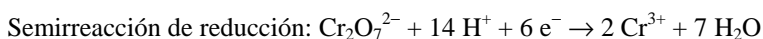
Solución:

a) La especie oxidante es la que provoca la oxidación de otra reduciéndose ella. El ión  $Cr_2O_7^{2-}$  es la especie oxidante por oxidar al ión  $Fe^{2+}$  a ión  $Fe^{3+}$  reduciéndose él a ión  $Cr^{3+}$ .

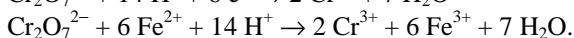
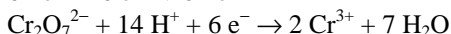
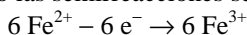
La especie reductora es la que provoca la reducción de otra oxidándose ella. El ión  $Fe^{2+}$  es la especie reductora por reducir al ión  $Cr_2O_7^{2-}$  a  $Cr^{3+}$  oxidándose él a ión  $Fe^{3+}$ .

Las semirreacciones de óxido-reducción que se producen son:

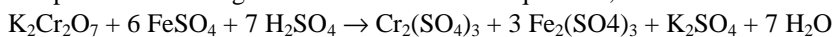




Multiplicando la semirreacción de oxidación por 6 se igualan los electrones intercambiados, y sumando las semirreacciones se obtiene la ecuación iónica ajustada:



Sustituyendo las especies iónicas por los compuestos correspondientes, los 14  $\text{H}^+$  por 7  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y completando en el segundo miembro con la sal que falta, se obtiene la ecuación molecular ajustada:



La estequiometría de la reacción indica que 1 mol de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  reacciona con 6 moles de  $\text{FeSO}_4$ , por lo que determinando los moles de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  utilizados, se conocen los moles de  $\text{FeSO}_4$  contenidos en los 50 mL de disolución empleados:

Moles de dicromato:  $n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M \cdot V = 0,02 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,032 \text{ L} = 0,00064 \text{ moles}$ . Luego, los moles de  $\text{FeSO}_4$  contenidos en la disolución utilizada son  $0,00064 \cdot 6 = 0,00384 \text{ moles}$ .

Los moles de esta sal de hierro en los 0,500 L de disolución preparada al inicio son:

$$\frac{0,00384 \text{ moles} \cdot 0,5 \text{ L}}{0,05 \text{ L}} = 0,0384 \text{ moles, a los que corresponden la masa:}$$

$0,0383 \text{ moles} \cdot 152 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 5,84 \text{ g}$  de  $\text{FeSO}_4$ , siendo los gramos de hierro contenidos en esta masa de

sal ferrosa:  $\frac{5,84 \text{ g FeSO}_4 \cdot 56 \text{ g Fe}}{152 \text{ g FeSO}_4} = 2,15 \text{ g Fe}$ .

El porcentaje de hierro en el alambre es:  $\frac{2,15 \text{ g Fe}}{3,125 \text{ g alambre}} \cdot 100 \text{ g alambre} = 68,8 \%$ .

**Resultado: b) % Fe = 68,8.**

**Cuestión 1. a) Escribe las configuraciones electrónicas de los iones  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , y  $\text{Fe}^{2+}$  e identifica el número de grupo y periodo al que pertenecen los elementos correspondientes.**

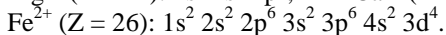
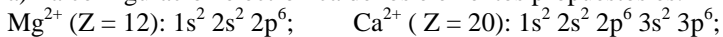
**b) Compara razonadamente el radio atómico del yodo, I, con el radio iónico del yoduro,  $\text{I}^-$ .**

**c) Ordena de menor a mayor la primera energía de ionización de los siguientes elementos: Mg, Si y S. Razona la respuesta.**

**Datos: Números atómicos, Z: Mg = 12; Si = 14; S = 16; Ca = 20; Fe = 26; I = 55.**

Solución:

a) La configuración electrónica de los elementos propuestos es:



El magnesio se encuentra situado en el tercer período grupo dos; el calcio en el cuarto período grupo dos, y el hierro en el cuarto período grupo ocho.

b) El anión posee un electrón más que el átomo neutro, y esto hace que el apantallamiento de este electrón sea superior, y como la carga nuclear es la misma, la fuerza atractiva sobre el electrón más externo del átomo es más intensa que la del anión, lo que pone de manifiesto que la contracción del volumen del átomo es superior a la del anión y, por ello, el radio del átomo es inferior al del anión.

c) Potencial de ionización es la energía que hay que comunicar a un átomo neutro, gaseoso y en su estado electrónico fundamental, para arrancarle un electrón y convertirlo en ión monopositivo en el mismo estado gaseoso y fundamental. En los períodos esta propiedad aumenta al avanzar en él debido a que el electrón más externo, por situarse en el mismo nivel energético y aumentar la carga nuclear del átomo, es más fuertemente atraído por el núcleo y se necesita aplicar más cantidad de energía para arrancarlo; mientras que en los grupos disminuye al bajar en ellos debido a que el electrón más externos, al ir situándose en niveles energéticos cada vez más alejado del núcleo, es más débilmente atraído por él y se necesita aplicar menos cantidad de energía para arrancarlo.

Luego, al encontrarse los tres elementos propuestos en el mismo período, siendo el magnesio el que se encuentra más a la izquierda, el S más a la derecha del mismo y el Si entre ellos, el orden creciente de la primera energía de ionización es:  $\text{Mg} < \text{Si} < \text{S}$ .

**Cuestión 2. a) Dibuja la estructura electrónica de Lewis de las siguientes especies químicas: disulfuro de carbono  $\text{CS}_2$ , dióxido de azufre  $\text{SO}_2$ , sulfuro de hidrógeno  $\text{H}_2\text{S}$  y formaldehído  $\text{H}_2\text{CO}$ .**

**b) Indica la hibridación de los átomos de C de las moléculas  $\text{CS}_2$  y  $\text{H}_2\text{CO}$ .**

**c) Deduce la geometría molecular de  $\text{CS}_2$  y  $\text{H}_2\text{CO}$ .**

**d) Deduce cuál de los dos ángulos es mayor: O–S–O o H–S–H en las moléculas de SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S, respectivamente.**  
**Datos: Números atómicos, Z: H = 1; C = 6; O = 8; S = 16.**

Solución:

a) Para escribir las estructuras de Lewis de las sustancias se determinan, para cada una de ellas, los números de electrones que necesitan cada átomo para alcanzar estructura de gas noble **n**, los electrones de valencia **v**, los electrones de enlace o compartidos **c** y los electrones solitarios o no compartidos **s**.

Para la molécula CS<sub>2</sub> los números **n**, **v**, **c** y **s** son:

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

$$\mathbf{c} = \mathbf{n} - \mathbf{v} = 24 \text{ e}^- - 16 \text{ e}^- = 8 \text{ e}^- = 4 \text{ pares de e}^-; \quad \mathbf{s} = \mathbf{v} - \mathbf{c} = 16 \text{ e}^- - 8 \text{ e}^- = 8 \text{ e}^- = 4 \text{ pares.}$$

Para la molécula SO<sub>2</sub>, los números son:

$$\mathbf{n} = 8 \text{ e}^- (1 \text{ S}) + 2 \cdot 8 \text{ e}^- (2 \text{ O}) = 24 \text{ electrones}; \quad \mathbf{v} = 6 \text{ e}^- (1 \text{ S}) + 2 \cdot 6 \text{ e}^- (2 \text{ O}) = 18 \text{ electrones};$$

$$\mathbf{c} = \mathbf{n} - \mathbf{v} = 24 - 18 = 6 \text{ e}^- = 3 \text{ pares}; \quad \mathbf{s} = \mathbf{v} - \mathbf{c} = 18 - 6 = 12 \text{ e}^- = 6 \text{ pares.}$$

En la molécula H<sub>2</sub>S, con dos átomos de H y un átomo de S:

$$\mathbf{n} = 8 \text{ e}^- (1) + 2 \cdot 2 \text{ e}^- (2 \text{ H}) = 12 \text{ e}^- = 6 \text{ pares}; \quad \mathbf{v} = 6 \text{ e}^- (1) + 2 \text{ e}^- (2\text{H}) = 8 \text{ e}^- = 4 \text{ pares};$$

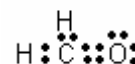
$$\mathbf{c} = \mathbf{n} - \mathbf{v} = 12 \text{ e}^- - 8 \text{ e}^- = 4 \text{ e}^- = 2 \text{ pares}; \quad \mathbf{s} = \mathbf{v} - \mathbf{c} = 8 \text{ e}^- - 4 \text{ e}^- = 4 \text{ e}^- = 2 \text{ pares.}$$

Para el compuesto H<sub>2</sub>CO los valores de **n**, **v**, **v** y **s** son:

$$\mathbf{n} = 4 \text{ e}^- (2 \text{ H}) + 8 \text{ e}^- (\text{C}) + 8 \text{ e}^- (\text{O}) = 20 \text{ e}^-; \quad \mathbf{v} = 2 \text{ e}^- (2 \text{ H}) + 4 \text{ e}^- (\text{C}) + 6 \text{ e}^- (\text{O}) = 12 \text{ e}^-.$$

$$\mathbf{c} = \mathbf{n} - \mathbf{v} = 20 \text{ e}^- - 12 \text{ e}^- = 8 \text{ e}^- = 4 \text{ pares}; \quad \mathbf{s} = \mathbf{v} - \mathbf{c} = 12 \text{ e}^- - 8 \text{ e}^- = 4 \text{ e}^- = 2 \text{ pares.}$$

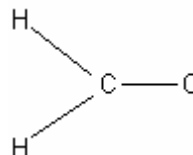
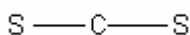
Situando los pares de electrones compartidos y libres alrededor de los átomos se obtiene la estructura de Lewis:



b) En la molécula H<sub>2</sub>CO, el átomo de carbono emplea tres orbitales híbridos sp<sup>2</sup> para unirse a los dos H y al O.

En la molécula CS<sub>2</sub>, el átomo de carbono utiliza dos orbitales híbridos sp para unirse a los átomos de S mediante enlaces σ.

c) Según la teoría R. P. E. C. V., los pares de electrones compartidos y libres, para conseguir la menor repulsión entre ellos, se orientan alejándose lo más posible entre ellos, dependiendo de dicha orientación la geometría de la molécula. La geometría de las moléculas CS<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>CO es: Lineal Plana Triangular



d) La molécula de H<sub>2</sub>S, angular, presenta un ángulo de enlace H — S — H inferior a 180 °, mientras que el ángulo O — S — O, de la molécula angular SO<sub>2</sub>, al presentar el átomo de S más pares de electrones libres, es inferior debido a la mayor repulsión que presentan los pares de electrones libres y compartidos.

**Cuestión 3. El amoníaco, NH<sub>3</sub>, se obtiene industrialmente a partir de hidrógeno, H<sub>2</sub>, y dinitrógeno, N<sub>2</sub>, de acuerdo con el equilibrio: N<sub>2</sub> (g) + 3 H<sub>2</sub> (g) ⇌ 2 NH<sub>3</sub> (g); ΔH = - 92,6 kJ.**

**Discute razonadamente cómo afectará cada uno de los cambios introducidos a la cantidad de NH<sub>3</sub> presente en el reactor una vez se restablezca el equilibrio:**

**a) Adicionar H<sub>2</sub> al sistema en equilibrio, manteniendo constantes la temperatura y el volumen.**

**b) Reducir el volumen del reactor a la mitad, manteniendo constante la temperatura.**

**c) Añadir al reactor un número de moles de H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> tal que se dupliquen las concentraciones que había en el equilibrio, manteniendo constantes la temperatura y el volumen.**

**d) Aumentar la temperatura del reactor.**

Solución:

a) La adición de  $H_2$  incrementa su concentración y en consecuencia su número de moléculas por unidad de volumen, restableciéndose el equilibrio al reaccionar moléculas de  $N_2$  e  $H_2$  para producir el producto de reacción,  $NH_3$ . El equilibrio se desplaza hacia la formación de los productos de reacción.

b) Una disminución del volumen del reactor provoca que el equilibrio se desplace en el sentido en el que se produce una disminución del número de moles, es decir, en el sentido en el que aparece menor cantidad de materia, hacia la derecha, aumentando por ello la cantidad de  $NH_3$  producido.

c) Si se añade los moles necesarios de  $H_2$ ,  $N_2$  y  $NH_3$  hasta que se alcance la duplicidad de sus concentraciones en el equilibrio, esto no afecta al equilibrio, pues la constante de equilibrio  $K_c$  no modifica su valor.

d) Al elevar la temperatura el equilibrio evoluciona en el sentido en el que se produce absorción de calor, es decir, hacia el sentido endotérmico de la reacción. Por tratarse de una reacción exotérmica, un aumento de la temperatura provoca una disminución de la concentración de  $NH_3$ . El equilibrio se desplaza hacia la izquierda, disminuyendo la cantidad de  $NH_3$  que se produce.

**Cuestión 4. Teniendo en cuenta los potenciales estándar de reducción, responde razonadamente si los siguientes enunciados son verdaderos o falsos:**

**a) Una barra de estaño es estable cuando se introduce en una disolución acuosa de  $CuSO_4$  1 M.**

**b) Al sumergir una barra de hierro en una disolución acuosa de  $CrCl_3$  1 M, se recubre con cromo.**

**c) El aluminio se disuelve en una disolución acuosa de  $HCl$  1 M.**

**d) Las disoluciones acuosas de  $SnCl_2$  1 M, se pueden guardar en recipientes de aluminio.**

**Datos:**  $E^\circ$  (V):  $[Al^{3+} (ac)/Al (s)] = -1,68$ ;  $[Cr^{3+} (ac)/Cr (s)] = -0,74$ ;  $[Fe^{2+} (ac)/Fe (s)] = -0,44$ ;  $[Sn^{2+} (ac)/Sn (s)] = -0,14$ ;  $[H^+ (ac)/H_2 (g)] = 0$ ;  $[Cu^{2+} (ac)/Cu (s)] = +0,34$ .

Solución:

a) Las semirreacciones de óxido-reducción que se producirían son:



El potencial de la reacción es:

$$\Delta \varepsilon^\circ_{\text{reacción}} = \Delta \varepsilon^\circ_{\text{(reducción)}} - \Delta \varepsilon^\circ_{\text{(oxidación)}} = \varepsilon^\circ(Cu^{2+}/Cu) - \varepsilon^\circ(Sn^{2+}/Sn) = +0,34 - (-0,14) = 0,14 \text{ V.}$$

Al ser positivo el potencial la reacción es espontánea, lo que indica que la barra de estaño no es estable introducida en una disolución acuosa de  $CuSO_4$ .

b) Las semirreacciones son:  $Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$ ;  $Fe - 2e^- \rightarrow Fe^{2+}$

El potencial de la reacción es:

$$\Delta \varepsilon^\circ_{\text{reacción}} = \Delta \varepsilon^\circ_{\text{(reducción)}} - \Delta \varepsilon^\circ_{\text{(oxidación)}} = \varepsilon^\circ(Cr^{3+}/Cr) - \varepsilon^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0,74 - (-0,44) = -0,30 \text{ V, que al ser negativo indica que la reacción no es espontánea y el hierro no se recubre de cromo.}$$

c) Las semirreacciones son:  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ;  $Al - 3e^- \rightarrow Al^{3+}$

El potencial de la reacción es:

$$\Delta \varepsilon^\circ_{\text{reacción}} = \Delta \varepsilon^\circ_{\text{(reducción)}} - \Delta \varepsilon^\circ_{\text{(oxidación)}} = \varepsilon^\circ(H^+/H_2) - \varepsilon^\circ(Al^{3+}/Al) = 0,0 - (-1,68) = 1,68 \text{ V, que al ser positivo indica que la reacción es espontánea y el aluminio se disuelve en una disolución de  $HCl$ .}$$

d) Las semirreacciones son:  $Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$ ;  $Al - 3e^- \rightarrow Al^{3+}$

El potencial de la reacción es:

$$\Delta \varepsilon^\circ_{\text{reacción}} = \Delta \varepsilon^\circ_{\text{(reducción)}} - \Delta \varepsilon^\circ_{\text{(oxidación)}} = \varepsilon^\circ(Sn^{2+}/Sn) - \varepsilon^\circ(Al^{3+}/Al) = -0,14 - (-1,68) = 1,54 \text{ V,}$$

Que al ser positivo, indica que se produce reacción y, por tanto, la disolución acuosa de  $SnCl_2$  no puede guardarse en un recipiente de aluminio.

**Cuestión 5. La ley de velocidad para la reacción  $A(g) + B(g) \rightarrow C(g) + D(g)$  es  $v = k \cdot [A]^2$ . Justifica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:**

**a) El reactivo A se consume más deprisa que el B.**

**b) La velocidad de la reacción aumentará el doble al disminuir el volumen a la mitad.**

**c) Las unidades de la constante de velocidad son  $(\text{tiempo})^{-1}$ .**

**d) Al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de reacción.**

Solución:

a) Falsa. La estequiometría de la reacción indica que un mol del reactivo A reacciona con un mol del reactivo B para producir un mol de cada uno de los productos C y D. Luego, si un mol de A reacciona con un mol de B, ello indica que la velocidad de consumo del reactivo A y B es la misma.

