

PRUEBAS EBAU QUÍMICA

Juan P. Campillo Nicolás

18 de septiembre de 2019

1. EL ÁTOMO. ENLACE QUÍMICO.

1. Para los elementos H, He, O, F y Ca: a) ¿Cuál es su estado de agregación a temperatura ambiente y presión atmosférica?. ¿Forman moléculas homonucleares? b) Escriba cuatro posibles compuestos entre ellos indicando el tipo de enlace que presentan y si alguno de ellos será polar.

Respuesta:

a) Todos los elementos, salvo el calcio, que es sólido a temperatura ambiente, son gases. El H, O y F forman moléculas diatómicas. El He forma moléculas homonucleares, mientras que el calcio, que está unido por medio de enlace metálico, no forma verdaderas moléculas.

b) Entre los distintos compuestos que pueden formarse entre estos elementos, podemos citar: **CaH₂** (enlace iónico); **H₂O** (enlace covalente polar); **HF** (enlace covalente polar) y **CaF₂** (enlace iónico)

2. Dados los elementos de números atómicos 19, 22 y 34: a) Escriba la configuración electrónica en el estado fundamental, identifique cada elemento así como el periodo y grupo al que pertenece. b) Explique si el elemento de $Z = 16$ pertenece al mismo periodo y/o grupo de alguno de los elementos anteriores. c) ¿Qué elemento de los 4 posee el mayor radio atómico? y ¿cuál es el elemento más electronegativo?.

Respuesta:

a) Las características de cada elemento pueden verse en la siguiente tabla:

| Z | Conf. electr. | G | P | Elemento |
|----|--|----|---|----------|
| 19 | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ | 1 | 4 | K |
| 22 | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ | 4 | 4 | Ti |
| 34 | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$ | 16 | 4 | Se |
| 16 | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ | 16 | 3 | S |

b) como puede verse, el elemento de número atómico 16 pertenece al mismo grupo que el de número atómico 34.

c) El elemento de mayor radio atómico es el **potasio**, al encontrarse en la parte izquierda de la tabla periódica. El elemento más electronegativo será el **azufre**, al estar situado en la parte derecha de la tabla periódica y por encima de otro elemento del mismo grupo, el selenio.

3. Considere los siguientes compuestos: BaO, BaBr₂, Br₂, H₂O. a) Razone el tipo de enlace de cada uno y ordene de mayor a menor sus puntos de fusión. b) ¿Qué compuestos conducen la corriente eléctrica en estado sólido o fundido?. ¿Cuál o cuáles no lo harán en ningún caso?

Respuesta:

a) **Los enlaces para los dos compuestos de bario son de tipo iónico**, al existir una elevada diferencia de electronegatividad, tanto entre el Ba y el O, como entre el Ba y el Br. Los otros dos compuestos presentan **enlace covalente**, al compartirse pares de electrones entre los átomos enlazados. El mayor punto de fusión corresponderá al compuesto donde la diferencia de electronegatividades sea mayor, en este caso, el BaO. De los dos compuestos covalentes, el de mayor punto de fusión es el agua, debido a los enlaces por puente de hidrógeno entre sus moléculas. Por tanto el orden decreciente de puntos de fusión es: BaO > BaBr₂ > H₂O > Br₂

b) Conducen la corriente en estado fundido **los dos compuestos iónicos** mencionados. El **Br₂**, al tratarse de un compuesto apolar, no conducirá la corriente en ningún caso

4. Para los elementos Mg, O, P y Ne: a) ¿Cuántos electrones desapareados tienen en su estado fundamental y en qué orbitales? b) ¿Cuál tendrá mayor radio atómico? ¿Cuál mayor energía de ionización? c) Escriba

las especies de Mg, O y P que sean isoelectrónicas con el gas noble más próximo.

Respuesta:

a) Las respectivas configuraciones electrónicas son las siguientes:



El Mg **no posee electrones desapareados** al encontrarse sus dos últimos electrones en el orbital 2s. El oxígeno posee **dos electrones desapareados**, pues los cuatro últimos electrones ocupan los tres orbitales p del nivel 2. El fósforo posee **tres electrones desapareados**, al ocupar sus tres últimos electrones los tres orbitales 3p. Por último, el neón **no tiene electrones desapareados**, al tener el nivel 2 completo.

b) El radio atómico aumenta de derecha a izquierda y de arriba hacia abajo en la tabla periódica, por lo que el elemento de mayor radio atómico será el **Mg** pues su último nivel es el más alto, junto con el P, pero posee un menor número atómico, lo que se traduce en una menor atracción del núcleo sobre los electrones más externos. La variación de la energía de ionización es la opuesta a la del radio atómico, por lo que el **Ne** será el elemento con mayor energía de ionización.

c) Las especies isoelectrónicas de cada elemento respecto al gas noble más próximo son, respectivamente:



5. a) Dados los elementos X e Y cuyos valores de Z son 20 y 25 respectivamente, identifique ambos elementos, escriba sus configuraciones electrónicas, así como la configuración electrónica de los correspondientes iones X(II) e Y(II). b) Razone si X tendrá mayor o menor radio atómico que Y. c) Justifique si son posibles las siguientes combinaciones de números cuánticos: (2,0,3,-1/2); (1,1,0,-1/2); (3,-2,1,+1/2) y (3,1,-1,-1/2).

Respuesta:

a) Las respectivas configuraciones electrónicas son:



b) El elemento Y tiene mayor número atómico, siendo el último nivel ocupado el mismo que para el elemento X. Por tanto, **el radio atómico de X será mayor que el de Y**.

c) (2,0,3,-1/2) **no es posible**, pues m_l no puede tomar valores superiores al valor de l (en este caso, 0); (1,1,0,-1/2) **no es posible** pues el valor de l debe ser inferior al de n (1); (3,-2,1,+1/2) **no es posible**, pues el valor de l no puede ser negativo; (3,1,-1,-1/2) **es posible**.

6. Para los compuestos: sulfuro de hidrógeno, tetracloruro de carbono, sulfuro de sodio y trifluoruro de fósforo: a) Escriba sus fórmulas y justifique el tipo de enlace. b) Dibuje las estructuras de Lewis y prediga la geometría según el modelo de repulsión de pares electrónicos de las moléculas con enlace covalente. c) Justifique si alguna de las moléculas podrá formar enlace de hidrógeno.

Respuesta:

a) El sulfuro de hidrógeno (H₂S) presenta dos enlaces covalentes entre H y S. El tetracloruro de carbono (CCl₄) presenta cuatro enlaces covalentes entre C y Cl. El sulfuro de sodio presenta dos enlaces iónicos entre los átomos de sodio y el de azufre. Por último, el trifluoruro de fósforo presenta tres enlaces covalentes entre los átomos de flúor y el de fósforo. Salvo en el caso de sulfuro de sodio, donde la diferencia de electronegatividad entre los átomos de azufre y sodio es elevada (lo que da lugar a la formación de enlaces iónicos), en los otros compuestos

b) Las estructuras de Lewis son las siguientes:



La geometría de las moléculas es: **angular** para el H_2S , **tetraédrica** para el CCl_4 , y **piramidal trigonal** para el PF_3

c) **En ningún caso se pueden formar enlaces por puente de hidrógeno** al no haber átomos de hidrógeno que se encuentren unidos a un elemento muy electronegativo.

7. a) Explique cuál es el tipo de hibridación que presenta el átomo central en la molécula de amoniaco y en la molécula de trifluoruro de boro. b) Justifique cuál de los elementos centrales de las moléculas anteriores será más electronegativo. c) Justifique si alguna de las dos moléculas del apartado a) es polar.

Respuesta:

a) El amoniaco presenta una hibridación sp^3 en el átomo de N, mientras el en el trifluoruro de boro, la hibridación del boro es sp^2 . Ambos tipos de hibridación son compatibles con la forma geométrica de la molécula, piramidal en el caso del amoniaco, y trigonal plana en el del trifluoruro de boro.

b) El elemento más electronegativo de los dos elementos centrales anteriores es el **N**, ya que es el que se encuentra más a la derecha en la tabla periódica y, por tanto con mayor tendencia a atraer hacia sí los electrones compartidos.

c) dada la forma piramidal de la molécula de amoniaco, este compuesto es **polar**, mientras que al tratarse de una molécula trigonal plana, con enlaces formando entre sí ángulos de 120° , el trifluoruro de boro es **apolar**.

8. a) Justifique si las siguientes configuraciones son posibles e identifique el elemento al que corresponda: i) $1s^2 2s^2 2p^5$ ii) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 2d^2$ iii) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$ iv) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^3$ b) Explique porqué hay tanta diferencia entre la temperatura de ebullición del agua (100°C) y la del sulfuro de hidrógeno (-60°C).

Respuesta:

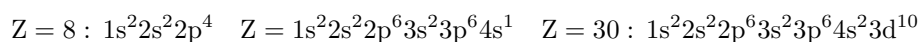
a) i) **es posible**: se trata del **F**. ii) **no es posible**: en el nivel 2 no existen orbitales d. iii) es posible. Se trata del **V**, iv) **es imposible**: no puede haber mas de dos electrones en un subnivel s.

b) En el caso del agua, la presencia de un elemento muy electronegativo, como es el oxígeno, hace posible la formación de **enlaces por puente de hidrógeno**, lo que no tiene lugar en la molécula de sulfuro de hidrógeno.

9. Considere los elementos A ($Z = 8$), B ($Z = 19$) y C ($Z = 30$). a) Escriba sus configuraciones electrónicas e identifiquelos con su nombre y símbolo. ¿Qué ion monoatómico formará preferentemente cada uno de ellos? b) De entre esos elementos, elija, de forma razonada, el elemento más electronegativo, el elemento de mayor radio atómico y el elemento que presente una menor energía de ionización.

Respuesta:

a) Las configuraciones electrónicas son las siguientes:



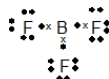
El elemento A es el **oxígeno (O)**; el B es el **potasio (K)**, y el C es el zinc (**Zn**). Los iones monoatómicos formados preferentemente por estos elementos serán: O^{2-} , K^{+} y Zn^{2+} , tendiéndose en todos los casos a alcanzar la configuración más estable.

b) la electronegatividad aumenta de izquierda a derecha y de abajo hacia arriba en la tabla periódica, por tanto, el elemento más electronegativo es el **oxígeno**. El elemento de mayor radio atómico es el que se encuentre más arriba y a la izquierda en la tabla periódica, por tanto se trata del **potasio**. La energía de ionización disminuye de derecha a izquierda y de arriba hacia abajo en la tabla periódica, por lo que el elemento de menor energía de ionización es el **potasio**.

10. Para las moléculas NH_3 y BF_3 : a) Escriba las estructuras de Lewis. b) Deduzca sus geometrías a partir del modelo de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV). c) Determine si son polares. d) Indique qué tipo de hibridación presentan sus átomos centrales.

Respuesta:

- a) Las estructuras de Lewis son las siguientes:



b) El nitrógeno posee un par de electrones no enlazados, mientras que los otros tres están compartidos con tres átomos de hidrógeno. Según la TRPECV, para que las fuerzas de repulsión sean mínimas, los tres enlaces N-H se dispondrán según una **pirámide trigonal**. En el caso del BF_3 , la no existencia de pares no compartidos hace que la repulsión sea mínima si la forma de la molécula es **trigonal plana**.

c) La molécula de NH_3 es **polar**, debido a que la suma de los vectores momento dipolar de los tres enlaces no es nula. Por el contrario, la molécula de BF_3 es polar, por ser cero la suma de los momentos dipolares de sus tres enlaces B-F.

c) En el caso del NH_3 , la hibridación es del tipo sp^3 , mientras que en el BF_3 la hibridación es del tipo sp^2 .

11. Considere las sustancias CaO , N_2 y HF . a) Justifique el tipo de enlace químico que presenta cada una de ellas. b) Ordénelas, de forma razonada, según sus temperaturas de fusión y ebullición. c) ¿En qué condiciones CaO puede ser conductor de la electricidad?

Respuesta:

a) El CaO presenta un **enlace iónico**, debido a que el Ca tiende a ceder dos electrones, mientras que el O tiende a aceptarlos. En el N_2 , el enlace es **covalente**, debido a que la electronegatividad del nitrógeno es alta y tienden a compartirse electrones, formándose un enlace triple. El HF presenta también un **enlace covalente**, en este caso polar, a diferencia del formado por los dos átomos de N, que es apolar.

b) En el caso del enlace iónico (CaO) las fuerzas entre los iones Ca^{2+} y O^{2-} son muy intensas, por lo que los puntos de fusión y ebullición será elevados. En el caso del N_2 las fuerzas intermoleculares son muy débiles, del tipo de las fuerzas de dispersión de London. Los puntos de fusión y ebullición será sumamente bajos. Por último, en el HF , además de las fuerzas de Van der Waals entre dipolos permanentes, existen los enlaces por puente de hidrógeno. Ordenando por puntos de fusión y ebullición crecientes, tendremos: $N_2 < HF < CaO$.

c) El CaO sólo conducirá la corriente eléctrica cuando se encuentre fundido, pues entonces los iones tienen libertad para desplazarse.

12. Justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones: a) La configuración electrónica del átomo de vanadio es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$. b) Las combinaciones de números cuánticos (2, 1, 0,

-1) y (3, 0, 1, 1/2) son posibles para un electrón en un átomo. c) Todos los electrones de un átomo en estado fundamental que tiene 4 electrones en su orbital 3p deben estar apareados. d) Los iones F^- y Na^+ tienen el mismo número de electrones.

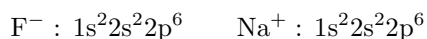
Respuesta:

a) El vanadio ocupa el periodo 4 y el grupo 5, por lo que configuración electrónica debería ser $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$. La afirmación es **falsa**.

b) La afirmación es **falsa**, pues, en el primer caso, el número cuántico s debe ser $\pm 1/2$, mientras que en el segundo, no es posible que el número cuántico m (1) tome un valor superior al número cuántico l (0).

c) La afirmación es **falsa**, pues, según la regla de Hund, los electrones tienden a ocupar el mayor número posible de orbitales, en este caso, de tipo 3p. Existirá, por tanto, dos electrones apareados y dos desapareados, al ocuparse los tres orbitales 3p.

d) Las respectivas configuraciones electrónicas son:



Por lo que la afirmación es **correcta**.

13. a) Dibuje las estructuras de Lewis de las moléculas H_2O y CH_4 y utilice el modelo de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV) para deducir su geometría molecular. b) Explique por qué, a temperatura ambiente, el agua es un líquido mientras que el metano es un gas.

Respuesta:

a) Las respectivas estructuras de Lewis son las siguientes:



Según la TRPECV, en ambos casos la mínima repulsión se dará para una distribución tetraédrica. No obstante, la existencia de dos pares de electrones no compartidos sobre el átomo de oxígeno en el agua daría lugar a una estructura **angular** para la molécula de aquella. En el caso del metano, al no existir pares de electrones no enlazados, la estructura de la molécula sería **tetraédrica**.

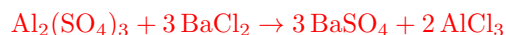
b) En la molécula de agua se producen enlaces **por puente de hidrógeno**, debido a la presencia de un átomo pequeño, de elevada electronegatividad, como es el oxígeno. Este tipo de enlaces no se dan en el metano, donde sólo existen fuerzas de dispersión de London entre sus moléculas, de intensidad muy inferior a las debidas al puente de hidrógeno, ello hace que la temperatura de fusión del agua sea superior con respecto a la del metano

2. ESTEQUIOMETRÍA.

1. Para determinar la pureza de una muestra de sulfato de aluminio(III) se hace reaccionar con cloruro de bario para dar sulfato de bario y cloruro de aluminio(III). a) Escriba la ecuación química ajustada. b) Calcule la pureza de una muestra de 0,5 g de sulfato de aluminio impuro que tras reaccionar genera 1 g de sulfato de bario. c) Calcule la cantidad de calor necesario para que reaccionen los 0,5 g de sulfato de aluminio teniendo en cuenta la pureza calculada en el apartado b. Datos: ΔH^0 (formación) (kJ/mol): sulfato de aluminio(s) = $-3420,4$; cloruro de bario(s) = -860 ; sulfato de bario(s) = $-1464,4$; cloruro de aluminio(s) = $-692,5$. Masas atómicas: Al = 27; S = 32,1; O = 16; Ba = 137,3; Cl = 35,5

Respuesta:

- a) la reacción ajustada es la siguiente:



- b) A partir de la reacción ajustada, podemos escribir la siguiente relación:

$$\frac{342 \text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3}{3 \cdot 233,3 \text{ g BaSO}_4} = \frac{x \text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3}{1 \text{ g BaSO}_4} \quad x = 0,480 \text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3$$

El porcentaje de riqueza del sulfato de aluminio será:

$$\% = \frac{0,480}{0,5} 100 = 97,7$$

- c) La entalpía de la reacción es la siguiente:

$$\Delta H_{\text{reac.}}^0 = 3\Delta H_{\text{BaSO}_4}^0 + 2\Delta H_{\text{AlCl}_3}^0 - \Delta H_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^0 + 3\Delta H_{\text{BaCl}_2}^0$$

$$\Delta H_{\text{reac.}}^0 = 3(-1464,4) + 2(-692,5) - (-3420,4) - 3(-860) = 222,2 \text{ kJ}$$

A partir de la relación:

$$\frac{342 \text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3}{222,2 \text{ kJ}} = \frac{0,480 \text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3}{x \text{ kJ}} \quad x = 0,31 \text{ kJ}$$

3. CINÉTICA DE REACCIONES.

1. Se ha demostrado experimentalmente que la reacción $2A + B \rightarrow C$ tiene una ecuación de velocidad $v = k[A][B]$. a) ¿Cuáles serán los órdenes parciales y el orden total en la reacción? ¿Cómo influirá un aumento de la temperatura en la velocidad? b) La adición de un catalizador, ¿influirá en la velocidad de la reacción. en la cantidad de productos obtenidos o en la variación de entalpía de la reacción?

Respuesta:

- a) Los órdenes parciales de la reacción son **1**, tanto para el reactivo A como para el B. El orden total será $1 + 1 = 2$. Un aumento en la temperatura produce un aumento en la constante de velocidad ($k = A \cdot e^{-(E_a/RT)}$) y, por tanto, un incremento en la velocidad de reacción.
- b) **Sólo afectaría a la velocidad de la reacción**, no variando la cantidad de productos obtenidos ni la entalpía de la reacción.
2. a) Si la ecuación de velocidad para la siguiente reacción: $A(g) + B(g) \rightarrow C(g) + D(g)$ es $v = k[A]$, ¿cómo variará la velocidad de la misma al aumentar el volumen a T constante?. b) Si la reacción: $Cl_2(g) \rightarrow 2Cl(g)$ es endotérmica, ¿cómo será la entalpía de los productos, mayor o menor que la entalpía de los reactivos?. ¿El proceso será espontáneo a altas o bajas temperaturas?

Respuesta:

- a) Dado que al aumentar el volumen a temperatura constante disminuye la concentración de A, la **velocidad de la reacción disminuirá**.
- b) Al ser endotérmica la reacción, tendremos que $\Delta H = \Delta H_{\text{prod}} - \Delta H_{\text{react}} > 0$, por lo que la entalpía de los productos deberá ser **mayor** que la de los reactivos. Al aumentar el número de moles gaseosos, aumenta la entropía del sistema ($\Delta S > 0$). Puesto que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, un **aumento en la temperatura favorecerá la espontaneidad** de la reacción.
3. Justifique si los siguientes enunciados son verdaderos o falsos. a) En la ecuación de velocidad de una reacción, los órdenes parciales deben coincidir necesariamente con los coeficientes estequiométricos de la reacción global. b) La velocidad de reacción aumenta en presencia de un catalizador. c) La velocidad de reacción aumenta cuando aumenta la temperatura. d) La concentración de los reactivos no influye en la velocidad de reacción.

Respuesta:

- a) La afirmación es **falsa**: dichos órdenes parciales corresponden a los coeficientes estequiométricos de la etapa elemental que determina la velocidad de reacción (etapa lenta).
- b) La presencia de un catalizador produce una disminución en la energía de activación de la reacción directa e inversa, por lo que la afirmación es **correcta**.
- c) La afirmación es **correcta**, pues un aumento de temperatura produce un aumento en el valor de la constante de velocidad, según la ecuación de Arrhenius:

$$K = Ae^{-(E_a/RT)}$$

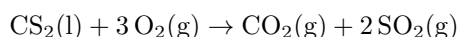
- d) La afirmación es **falsa**, pues la velocidad de una reacción del tipo $A + B \rightarrow C$ responde a la expresión: $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$

4. TERMOQUÍMICA.

1. El disulfuro de carbono líquido reacciona con O_2 desprendiendo dióxido de carbono y dióxido de azufre, ambos gaseosos. a) Escriba la ecuación de dicha reacción y calcule su entalpía estándar. b) Calcule la cantidad de energía involucrada cuando 20 gramos de disulfuro de carbono reaccionan con 24 L de O_2 , medidos a $25^\circ C$ y 740 mm Hg. c) Calcule los moles de H_2O (l) que podrán vaporizar con la energía del apartado b. Datos: ΔH^0 formación ($kJ \cdot mol^{-1}$): disulfuro de carbono (l) = 86,3; dióxido de carbono (g) = -393,5; dióxido de azufre (g) = -296,1; H_2O (l) = -285,8; H_2O (g) = -241,9. $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} K^{-1}$. Masas atómicas: C = 12; S = 32.

Respuesta:

- a) La reacción será la siguiente:



La entalpía estándar será la siguiente:

$$\Delta H^0 = 2 \Delta H^0(SO_2) + \Delta H^0(CO_2) - \Delta H^0(CS_2) = 2(-296,1) + (-393,5) - 86,3 = -1072 \text{ kJ}$$

- b) Para hacer este cálculo, debemos conocer el reactivo limitante. para ello, calculamos, en primer lugar, el número de moles de CS_2 y de O_2 :

$$n_{CS_2} = \frac{20}{44} = 0,45 \quad \frac{740}{760} 24 = n_{O_2} 0,082 \cdot 298 \quad \text{de donde : } n_{O_2} = 0,96$$

Según la reacción ajustada, podremos escribir lo siguiente:

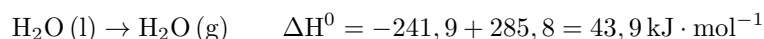
$$\frac{1 \text{ mol } CS_2}{0,45 \text{ mol } CS_2} = \frac{3 \text{ mol } O_2}{x \text{ mol } O_2}$$

Obteniéndose $x = 0,78$ moles de O_2 . Por tanto, el reactivo limitante es el CS_2 . Así pues, podremos escribir la siguiente relación:

$$\frac{1 \text{ mol } CS_2}{0,45 \text{ mol } CS_2} = \frac{-1072 \text{ kJ}}{x \text{ kJ}}$$

El resultado es: $x = -281,94 \text{ kJ}$

- c) En el proceso de vaporización del agua, tendremos:



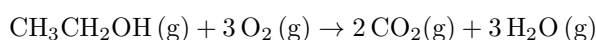
$$\frac{1 \text{ mol } H_2O}{43,9 \text{ kJ}} = \frac{x \text{ mol } H_2O}{281,94 \text{ kJ}}$$

Obteniéndose $x = 6,42$ moles H_2O (equivalentes a 115,60 g)

2. Responda de forma razonada a las siguientes preguntas: a) ¿Cuál de los siguientes procesos conduce a un aumento de la entropía: la condensación del vapor de agua o la combustión del etanol en fase gaseosa?. Escriba las ecuaciones correspondientes. b) ¿Cuál de las siguientes especies tiene la entalpía de formación estándar igual a 0: $O_2(g)$, $Fe(l)$?

Respuesta:

- a) En el proceso: $H_2O(g) \rightarrow H_2O(l)$, hay un menor grado de desorden en el producto, por lo que se producirá una **disminución** de entropía. En la combustión del etanol en fase gaseosa:



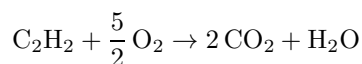
El número de moles de sustancias gaseosas es mayor en los productos que en los reactivos, por lo que se produce un **aumento** de entropía..

b) El **oxígeno**, puesto que en su estado estándar es una gas, mientras que el hierro, en su estado estándar es un sólido.

3. En la combustión de 52 g de acetileno (etino) a 25°C se desprenden 621 kcal. a) Determine la entalpía estándar de formación del acetileno, sabiendo que las entalpías estándar de formación del dióxido de carbono gaseoso y del agua líquida son: $-94,0 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $-68,3 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente. b) Calcule el volumen de aire, medido en condiciones normales, necesario para quemar los 52 gramos de acetileno. Considere que el aire contiene 21 % en volumen de oxígeno. Datos: Masas atómicas: C = 12; H = 1.

Respuesta:

a) Para calcular la entalpía estándar de formación del acetileno, necesitamos conocer la entalpía de combustión de esta sustancia, expresada en kcal/mol. Para ello, y teniendo en cuenta la reacción que se produce es:



podremos establecer la siguiente relación:

$$\frac{26 \text{ g C}_2\text{H}_2}{52 \text{ g C}_2\text{H}_2} = \frac{\Delta H^0 \text{ kcal}}{-621 \text{ kcal}} \quad \Delta H^0 = -312,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Con este dato, podremos plantear lo siguiente:

$$\Delta H^0 = 2 \Delta H_{\text{CO}_2}^0 + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_2}^0$$

Sustituyendo valores, tendremos: $\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_2}^0 = 2 \Delta H_{\text{CO}_2}^0 + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta H^0 = 2(-94) + (-68,3) - (-312,5) = 56,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$

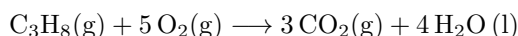
b) De la reacción de combustión se puede deducir la siguiente relación:

$$\frac{26 \text{ g C}_2\text{H}_2}{52 \text{ g C}_2\text{H}_2} = \frac{2,5 \cdot 22,41 \text{ O}_2}{x \text{ L O}_2} \quad x = 112 \text{ L O}_2 \quad \text{Correspondientes a : } V = 112 \frac{100}{21} = 533,3 \text{ L aire}$$

4. Sabiendo que las entalpías de formación estándar del $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ y del propano(g) son: $-393,5$; $-285,8$ y $-103,8 \text{ kJ/mol}$ respectivamente, calcule: a) La entalpía de combustión estándar del propano. Escriba su ecuación. b) La masa de propano que se debería quemar para obtener 1 kg de CaO por descomposición térmica de CaCO_3 : $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ($\Delta H = 178,1 \text{ kJ/mol}$). c) El volumen de aire, medido en condiciones normales, que se necesita para quemar el propano del apartado b. Considere que el aire contiene 21 % en volumen de O_2 . Datos: Masas atómicas: C = 12; H = 1; O = 16; Ca = 40.

Respuesta:

a) La reacción de combustión del etano es la siguiente:



la entalpía de esta reacción será:

$$\Delta H^0 = 3 \Delta H_{\text{CO}_2}^0 + 4 \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta H_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 3(-393,5) + 4(-285,8) - (-103,8) = -2219,9 \text{ kJ}$$

b) A partir de la descomposición térmica del CaCO_3 , podremos escribir la siguiente relación:

$$\frac{56 \text{ g CaO}}{178,1 \text{ kJ}} = \frac{1000 \text{ g CaO}}{x \text{ kJ}} \quad x = 3180,36 \text{ kJ}$$

Utilizando el dato del apartado a):

$$\frac{44 \text{ g C}_3\text{H}_8}{2219,9 \text{ kJ}} = \frac{x \text{ g C}_3\text{H}_8}{3180,36 \text{ kJ}} \quad x = 63 \text{ g C}_3\text{H}_8$$

c) A partir de la reacción de combustión del propano, podremos escribir:

$$\frac{44 \text{ g C}_3\text{H}_8}{5 \text{ mol O}_2} = \frac{63 \text{ g C}_3\text{H}_8}{x \text{ mol O}_2}$$

$$x = 7,16 \text{ mol O}_2 \text{ equivalentes a } 7,16 \frac{100}{21} = 34,1 \text{ mol aire}$$

Aplicando la ecuación de los gases:

$$1 \cdot V = 34,1 \cdot 0,082 \cdot 273 \quad V = 763,1 \text{ L aire}$$

5. Justifique la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones: a) La reacción: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, $\Delta H > 0$ es espontánea a cualquier temperatura. b) La entalpía de la reacción $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3\text{Cl}$ calculada a partir de los valores de energía media de enlace, está entre -100 y -150 KJ/mol. Datos: ΔH_{enlace} (KJ/mol): (C-H) = 414; (Cl-Cl) = 242; (H-Cl) = 432 y (C-Cl) = 339.

Respuesta:

a) Teniendo en cuenta la expresión:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

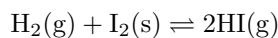
Y que $\Delta H^0 > 0$, la afirmación es **falsa** siempre que $\Delta H^0 > T\Delta S^0$. La reacción no será espontánea a cualquier temperatura.

b) La entalpía de la reacción será:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \Delta H_{\text{enlaces rotos}} - \Delta H_{\text{enlaces formados}} = 414 + 242 - 432 - 339 = -115 \text{ kJ}$$

la afirmación es, por tanto, **correcta**.

6. Justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones referidas a la reacción



donde $\Delta H^\circ = + 25,9 \text{ kJ}$. a) La reacción será espontánea a cualquier temperatura. b) La adición de un catalizador aumenta el rendimiento en HI. c) El valor de K_p de la reacción es mayor que el valor de K_c .

Respuesta:

a) La variación de entropía es positiva, al existir mayor número de moles gaseosas en los productos que en los reactivos. Al ser $\Delta H^0 > 0$ y $-T\Delta S < 0$, tendremos que: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S < 0$ para temperaturas superiores a:

$$T = \frac{-\Delta H^0}{-\Delta S^0}$$

Por lo que la afirmación **no es correcta**.

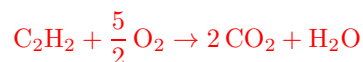
b) La afirmación es **falsa**, pues la única acción de un catalizador es aumentar la velocidad de la reacción (tanto directa como inversa).

c) La afirmación es **correcta**, pues $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$, y $\Delta n = 2 - 1 = 1$

7. El acetileno (etino) se quema con oxígeno produciendo dióxido de carbono y agua (todos los reactivos y productos están en fase gaseosa). a) Escriba y ajuste la ecuación química correspondiente. b) Calcule el valor de la entalpía molar estándar de combustión del acetileno y el calor que se desprende al quemar 10 g de acetileno. c) Explique qué signo (positivo o negativo) esperaría para la variación de entropía de ese proceso y si la espontaneidad de la reacción depende de la temperatura. ΔH_f° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): C_2H_2 (g) = +223,8; CO_2 (g) = -393,5; H_2O (g) = -241,8. Masas atómicas: C = 12, H = 1.

Respuesta:

- a) La reacción ajustada es la siguiente:



- b) La variación de entalpía de la reacción es:

$$\Delta H^0 = 2 \Delta H_{\text{CO}_2}^0 + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 - 2 \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_2}^0 = 2(-393,5) - 241,8 - 223,8 = -1252,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Cuando se queman 10 g de acetileno, podemos plantear la siguiente igualdad:

$$\frac{-1252,6 \text{ kJ}}{26 \text{ g C}_2\text{H}_2} = \frac{x \text{ kJ}}{10 \text{ g}} \quad x = -483,15 \text{ kJ}$$

- c) La variación de entropía debe ser negativa, pues el número de moles de sustancias gaseosas es menor en los productos que en los reactivos. La variación de energía libre de Gibbs es:

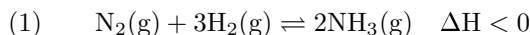
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Al ser $\Delta H^0 < 0$ y $-T\Delta S^0 > 0$, la reacción será **espontánea** cuando::

$$T < \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}$$

5. EQUILIBRIO QUÍMICO.

1. Justifique para los siguientes equilibrios:



a) Qué constante es mayor K_p o K_c . b) Qué equilibrio se desplazará hacia la formación de reactivos al aumentar el volumen. c) Cómo se verán afectados con un aumento de la temperatura a volumen constante.

Respuesta:

a) La relación entre K_p y K_c es la siguiente:

$$K_p = K_c(\text{RT})^{\Delta n}$$

En la **reacción (1)**, $K_c > K_p$, puesto que $\Delta n = 2 - (1+3) = -2$, mientras que en la **reacción (2)**, $K_p > K_c$, ya que $\Delta n = 1-1-0 = 2$

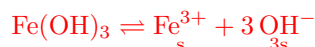
b) Se desplazará hacia la formación de reactivos **el equilibrio (1)**, debido a que, según el Principio de Le Chatelier, al aumentar el volumen, el equilibrio tenderá a desplazarse hacia donde el número de moles gaseosos sea mayor, en este caso, hacia la izquierda.

c) Aplicando el mismo Principio, un aumento de temperatura desplazará el equilibrio hacia donde la reacción sea endotérmica. En nuestro caso, **el equilibrio (1)** se desplazará hacia la **izquierda**, mientras que **el equilibrio (2)** lo hará hacia la **derecha**.

2. Sabiendo que $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es un compuesto poco soluble: a) Escriba su correspondiente equilibrio de disolución y la expresión del producto de solubilidad. b) Justifique si la disolución del mismo se favorecerá tras la adición de alguna de las siguientes sustancias: FeCl_3 , HCl . Datos: $K_{ps}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1,1 \cdot 10^{-36}$.

Respuesta:

a) El equilibrio de disolución es el siguiente:



Su producto de solubilidad será:

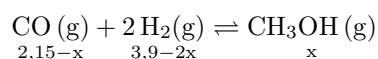
$$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = s(3s)^3 = 27s^4$$

b) Al añadir **FeCl_3** , estamos introduciendo un ion común, como es el Fe^{3+} , lo que **no favorece** la solubilidad del cloruro férrico. Por el contrario, la adición de **HCl** **favorecerá** la solubilidad del compuesto, debido a que se retiran iones OH^- de la disolución al reaccionar con el ácido.

3. La formación del metanol sigue la reacción: $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$. Si se introducen 3,9 moles de hidrógeno y 2,15 moles de CO en un recipiente de 4 litros y se calientan a 210°C , se encuentra que en condiciones de equilibrio se tienen los mismos moles de metanol que de H_2 . Calcule: a) Las presiones parciales de todas especies en el equilibrio. b) Las constantes K_c y K_p a 210°C .) Datos: $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Respuesta:

a) El equilibrio puede ser planteado de la siguiente forma:



Puesto que, en el equilibrio, podemos poner: $3,9 - 2x = x$, obtendremos $x = 1,3$ moles. Para calcular las presiones parciales, debemos calcular, en primer lugar, la presión total, utilizando la ecuación de los gases perfectos:

$$P \cdot 4 = (2,15 - 1,3 + 3,9 - 2,6 + 1,3) 0,082 \cdot 483 \quad P = 34,16 \text{ atm}$$

La fracción molar de cada una de las especies es:

$$\chi_{\text{CO}} = \frac{2,15 - 1,3}{3,45} = 0,246 \quad \chi_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{1,3}{3,45} = 0,377 \quad \chi_{\text{H}_2} = \frac{3,9 - 2 \cdot 1,3}{3,45} = 0,377$$

Las presiones parciales serán:

$$p_{\text{CO}} = 34,16 \cdot 0,246 = 8,40 \text{ atm} \quad p_{\text{CH}_3\text{OH}} = p_{\text{H}_2} = 34,16 \cdot 0,377 = 12,87 \text{ atm}$$

b) Las constantes son:

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}} = \frac{12,87}{12,87^2 \cdot 8,40} = 9,25 \cdot 10^{-3}$$

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} = 9,25 \cdot 10^{-3} (0,082 \cdot 483)^2 = 14,51$$

4. Para el equilibrio: $2 \text{NO} (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NOCl} (\text{g})$, justifique la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones: a) En el momento de equilibrio se cumple que $[\text{NO}]_{\text{eq}} = [\text{NOCl}]_{\text{eq}}$. b) Al aumentar la presión, sin variar la temperatura, aumenta la concentración de NOCl. c) Una vez alcanzado el equilibrio, la adición de $\text{Cl}_2 (\text{g})$ aumentará K_c .

Respuesta:

a) La frase es **incorrecta**: en el equilibrio, el número de moles de NO será $a - 2x$, siendo a el número de moles iniciales de NO, mientras que el número de moles de NOCl será $2x$.

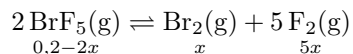
b) La frase es **correcta**: al aumentar la presión, el equilibrio se desplaza hacia el miembro en el que el número de moles de especies gaseosas sea menor, en este caso, la formación de NOCl.

c) La frase es **incorrecta**: el valor de K_c no es afectado por las concentraciones de reactivos o productos.

5. A 1500 K el pentafluoruro de bromo descompone de acuerdo con el siguiente equilibrio: $2 \text{BrF}_5 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{Br}_2 (\text{g}) + 5 \text{F}_2 (\text{g})$. Si se inyectan 0,2 moles de BrF_5 en un recipiente cerrado de 10 L, cuando llega al equilibrio la presión de todos los gases asciende a 6,40 atm. Calcule: a) Las concentraciones de todos los gases en el equilibrio. b) Las constantes K_p y K_c a 1500 K. Datos: $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Respuesta:

a) En el equilibrio tendremos:



El número total de moles en el equilibrio será: $n = 0,2 - 2x + x + 5x = 0,2 + 4x$. Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales, tendremos:

$$6,40 \cdot 10 = (0,2 + 4x) 0,082 \cdot 1500 \quad x = 0,08 \text{ moles}$$

Con este dato, las concentraciones serán:

$$[\text{BrF}_5] = \frac{0,2 - 2 \cdot 0,08}{10} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad [\text{Br}_2] = \frac{0,08}{10} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad [\text{F}_2] = \frac{5 \cdot 0,08}{10} = 0,04 \text{ M}$$

b) Las constantes K_c y K_p tendrán los valores respectivos:

$$K_c = \frac{8 \cdot 10^{-3} (0,04)^5}{(4 \cdot 10^{-3})^2} = 5,12 \cdot 10^{-5} \quad K_p = 5,12 \cdot 10^{-5} (0,082 \cdot 1500)^4 = 1,17 \cdot 10^4$$

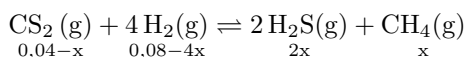
6. Se introducen 15,24 g de CS_2 y 0,8 g de H_2 en un reactor de 5 L. Al elevar la temperatura hasta 300°C se alcanza el siguiente equilibrio: $\text{CS}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g})$. Sabiendo que en las condiciones de equilibrio la concentración de metano es de 0,01 mol/L. Calcule: a) Las concentraciones de las especies en el equilibrio. b) El porcentaje de disociación del CS_2 . c) El valor de K_p y K_c . Datos: Masas atómicas: C = 12; S = 32,1, H = 1; R = 0,082 atm L mol⁻¹ K⁻¹.

Respuesta:

- a) Las concentraciones iniciales de CS_2 e hidrógeno serán:

$$[\text{CS}_2]_0 = \frac{15,24/76,2}{5} = 0,04 \text{ M} \quad [\text{H}_2]_0 = \frac{0,8/2}{5} = 0,08$$

En el equilibrio tendremos:



Al ser $x = 0,01$, tendremos:

$$[\text{CS}_2] = 0,04 - 0,01 = 0,03 \text{ M} \quad [\text{H}_2] = 0,08 - 4 \cdot 0,01 = 0,04 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = 2 \cdot 0,01 = 0,02 \text{ M} \quad [\text{CH}_4] = 0,01 \text{ M}$$

- b) El porcentaje de disociación del CS_2 será:

$$\% = \frac{0,01}{0,04} 100 = 25$$

- c) los valores de K_c y K_p será, respectivamente:

$$K_c = \frac{0,02^2 \cdot 0,01}{0,03 \cdot 0,04^4} = 52,08 \quad K_p = K_c(\text{RT})^{\Delta n} = 52,08(0,082 \cdot 573)^{-2} = 0,023$$

7. La reacción de carbón sobre vapor de agua conduce a la formación de hidrógeno de acuerdo con el equilibrio $\text{C}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$; $\Delta H = 21,5 \text{ Kcal}$. Explique de forma razonada cómo se verá afectado el equilibrio anterior: a) Si se aumenta la temperatura. b) Si se retira $\text{CO}_2(\text{g})$ del reactor. c) Si se aumenta la presión.

Respuesta:

a) Al ser endotérmico el proceso, un aumento de temperatura favorecerá el desplazamiento del equilibrio **hacia la derecha**.

b) Al disminuir la concentración de uno de los productos, el equilibrio se desplazará **hacia la derecha**.

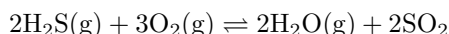
c) Al aumentar la presión, el equilibrio se desplaza hacia donde menor sea el número de moles gaseosos, en este caso, **hacia la izquierda**.

8. Considere los siguientes equilibrios: $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$; $\Delta H > 0$; $2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2 \text{SO}_2(\text{g})$; $\Delta H < 0$; $2 \text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$; $\Delta H < 0$ a) Justifique en qué equilibrio $K_p = K_c$. b) Justifique en qué equilibrio se favorecerá la formación de productos al aumentar la presión y en cuál al aumentar la temperatura.

Respuesta:

a) Sólo en el equilibrio $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ son iguales los valores de K_c y K_p , pues el número de moles de sustancias gaseosas es el mismo en ambos miembros de la ecuación química.

b) La formación de productos al aumentar la presión se favorecerá en el equilibrio:

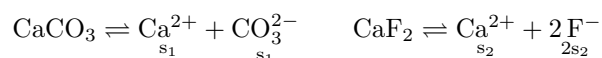


Pues un aumento de presión desplaza el equilibrio en el sentido donde el número de moles de sustancias gaseosas sea menor. Un aumento en la temperatura favorecerá la formación de productos en aquella reacción que sea endotérmica, es decir, en el equilibrio: $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$

9. Responda de forma justificada a las siguientes preguntas: a) ¿Qué sal, CaCO_3 o CaF_2 será más soluble en agua, sabiendo que sus constantes de solubilidad K_{ps} son $8,7 \cdot 10^{-9}$ y $4 \cdot 10^{-11}$ respectivamente?. Escriba los correspondientes equilibrios de solubilidad. b) ¿Tiene carácter anfótero el ión HCO_3^- ? Datos: H_2CO_3 ($K_{a1} = 4,4 \cdot 10^{-7}$; $K_{a2} = 4,6 \cdot 10^{-11}$).

Respuesta:

a) Los respectivos equilibrios de solubilidad son los siguientes:



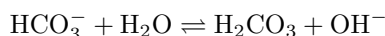
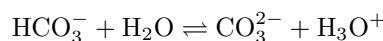
Utilizando los respectivos productos de solubilidad, determinamos la solubilidad en cada caso:

$$\text{CaCO}_3 : 8,7 \cdot 10^{-9} = s_1^2 \quad s_1 = 9,33 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$$\text{CaF}_2 : 4,6 \cdot 10^{-11} = 4s_2^3 \quad s_2 = 2,26 \cdot 10^{-4} \text{M}$$

Por lo que es más soluble el CaF_2

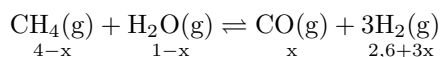
b) Efectivamente, el HCO_3^- tiene carácter anfótero, es decir, puede actuar como ácido o como base, siendo los respectivos equilibrios:



10. Se introducen 4 moles de metano junto con 1 mol de agua y 2,6 moles de hidrógeno gaseosos en un reactor de 2 L y se eleva la temperatura a 800°C . Sabiendo que una vez alcanzado el equilibrio: $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$, se detectan 0,8 moles de monóxido de carbono, determine: a) Las presiones parciales de todos los gases en el equilibrio. b) Los valores de K_c y K_p . Datos: $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Respuesta:

a) En el equilibrio tendremos:



Teniendo en cuenta que $x = 0,8 \text{ mol}$, el número de moles de cada especie será:

$$n_{\text{CH}_4} = 3,2 \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2 \quad n_{\text{CO}} = 0,8 \quad n_{\text{H}_2} = 5$$

Las correspondientes presiones parciales serán:

$$p_{\text{CH}_4} = \frac{3,2}{2} 0,082 \cdot 1073 = 140,77 \text{ atm} \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,2}{2} 0,082 \cdot 1073 = 8,79 \text{ atm}$$

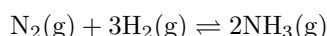
$$p_{\text{CO}} = \frac{0,8}{2} 0,082 \cdot 1073 = 35,19 \text{ atm} \quad p_{\text{H}_2} = \frac{5}{2} 0,082 \cdot 1073 = 219,96 \text{ atm}$$

b) los respectivos valores de K_c y K_p son:

$$K_c = \frac{\frac{0,8}{2} \left(\frac{5}{2}\right)^3}{\frac{3,2}{2} \frac{0,2}{2}} = 390,6$$

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = 390,6 (0,082 \cdot 1073)^2 = 3,02 \cdot 10^5$$

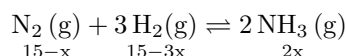
11. Para obtener amoníaco, según la reacción



se introducen 15 moles de nitrógeno y 15 moles de hidrógeno en un reactor de 10 L y la mezcla se calienta hasta 450 °C. Al alcanzar el equilibrio, el 20 % de los moles iniciales de nitrógeno se ha transformado en amoníaco. a) Calcule los moles de cada especie en el equilibrio y el valor de K_c de la reacción a 450 °C. b) Calcule la presión total en el equilibrio. c) Si aumenta la presión en el interior del reactor ¿aumentará el rendimiento de la reacción? $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Respuesta:

a) En el equilibrio, podremos escribir:



El 20 % de los moles iniciales de N_2 es $0,2 \cdot 15 = 3$ moles = $2x$, con lo que $x = 1,5$ moles. El número de moles de cada especie en el equilibrio es:

$$n_{\text{N}_2} = 13,5 \quad n_{\text{H}_2} = 10,5 \quad n_{\text{NH}_3} = 3$$

La constante K_c tendré el valor:

$$K_c = \frac{\left(\frac{2x}{10}\right)^2}{\left(\frac{15-x}{10}\right) \left(\frac{15-3x}{10}\right)^3} = \frac{0,3^2}{1,35 \cdot 1,05^3} = 0,058$$

b) Para calcular la presión total, aplicamos la ecuación de los gases perfectos:

$$P = \frac{13,5 + 10,5 + 3}{10} 0,082 \cdot 723 = 160 \text{ atm}$$

c) La constante de equilibrio se puede escribir como:

$$K_c = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{15-x}{V}\right) \left(\frac{15-3x}{V}\right)^3} = \frac{(2x)^3 \cdot V^2}{(15-x)(15-3x)}$$

Al aumentar la presión, disminuirá el volumen. Al no variar el valor de K_c , x debe hacerse mayor para compensar la disminución del volumen, por lo que **aumentará** el rendimiento de la reacción.

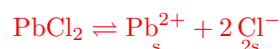
12. ¿Qué efecto tendrá en el equilibrio de la reacción $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ a) un aumento de la temperatura si $\Delta H < 0$? b) una disminución del volumen? c) la eliminación de parte del NO_2 producido?

Respuesta:

- a) Según el Principio de Le Chatelier, al ser exotérmica la reacción, el equilibrio se desplazará **hacia el primer miembro**, es decir, hacia donde la reacción sea endotérmica. Se producirá una descomposición del NO_2 formado.
- b) Una disminución de volumen desplazará el equilibrio hacia donde el número de moles gaseosos sea menor, esto es, hacia la **formación de NO_2** .
- c) Una disminución en la concentración de uno de los productos desplazará el equilibrio **hacia la derecha**, para compensar la pérdida de concentración en este miembro.
13. El cloruro de plomo(II) es una sal poco soluble. a) Escriba el equilibrio de solubilidad y la expresión de la K_{ps} del cloruro de plomo(II). b) Calcule la solubilidad molar del cloruro de plomo(II). c) 100 mL de una disolución 0,8 M de nitrato de plomo (II) se mezclan con 100 mL de una disolución 0,2 M de cloruro de sodio. Si los volúmenes son aditivos ¿precipitará cloruro de plomo (II)? $K_{ps}(\text{PbCl}_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}$.

Respuesta:

a) El equilibrio de solubilidad puede escribirse de la siguiente forma:



La constante del producto de solubilidad será: $K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$.

b) A partir de la constante del producto de solubilidad, tendremos:

$$1,6 \cdot 10^{-5} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3 \quad s = 0,016 \text{ M}$$

c) Las concentraciones de cada uno de los iones serán, respectivamente:

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{0,1 \cdot 0,8}{0,2} = 0,4 \text{ M} \quad [\text{Cl}^-] = \frac{0,1 \cdot 0,2}{0,2} = 0,1$$

Al ser el producto $[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 0,004 > 1,6 \cdot 10^{-5}$, **se producirá precipitación**.

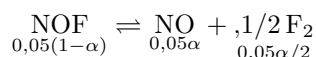
14. La ecuación $\text{NOF}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + 1/2 \text{F}_2(\text{g})$ muestra el proceso de disociación del NOF. En un recipiente de 1 L se introducen 2,45 g de NOF y se eleva la temperatura a 573 K de modo que, cuando se alcanza el equilibrio, la presión total es de 2,57 atm. a) Calcule el grado de disociación del NOF y la presión parcial de cada una de las especies en el equilibrio. b) Calcule el valor de K_p . c) ¿Aumentará el grado de disociación del NOF al aumentar la presión? Masas atómicas: F = 19; O = 16, N = 14. $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Respuesta:

a) La masa molecular del NOF es de 49 u. En número inicial de moles de NOF será:

$$n_0 = \frac{2,45}{49} = 0,05 \quad c_0 = \frac{0,05}{1} = 0,05 \text{ M}$$

En el equilibrio, podremos escribir:



Aplicando la ecuación de los gases:

$$2,57 = \left[0,05 \left(1 + \frac{\alpha}{2} \right) \right] 0,082 \cdot 573 \quad \alpha = 0,188$$

Las respectivas presiones parciales serán:

$$p_{\text{NOF}} = 2,57 \frac{0,05(1-0,188)}{0,05 \left(1 + \frac{0,188}{2} \right)} = 1,91 \text{ atm} \quad p_{\text{NO}} = 2,57 \frac{0,05 \cdot 0,188}{0,05 \left(1 + \frac{0,188}{2} \right)} = 0,44 \text{ atm}$$

$$p_{F_2} = 2,57 \frac{0,05 \cdot 0,188/2}{0,05 \left(1 + \frac{0,188}{2}\right)} = 0,22 \text{ atm}$$

b) El valor de K_p es:

$$K_p = \frac{0,44 \cdot \sqrt{0,22}}{1,91} = 0,108$$

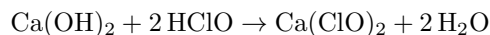
Según el Principio de Le Chatelier, una aumento de presión desplazará el equilibrio hacia donde menor sea el número de moles gaseosos, en este equilibrio, hacia la izquierda, con lo que el grado de disociación del NOF **disminuirá**.

6. ÁCIDOS Y BASES.

1. Se adicionan 7,4 gramos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sobre 500 mL de una disolución acuosa de HClO 0,2 M, sin producir aumento de volumen. a) Calcule la concentración de todas las sustancias al producirse la reacción. Escriba la ecuación ajustada. b) Calcule el pH de la disolución inicial de ácido hipocloroso 0,2 M. Datos: Masas atómicas: $\text{Ca} = 40$; $\text{Cl} = 35,5$; $\text{O} = 16$, $\text{H} = 1$. $K_a(\text{HClO}) = 3 \cdot 10^{-8}$.

Respuesta:

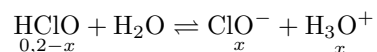
- a) La reacción (ajustada) que se producirá es la siguiente:



El número de moles de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ será: $= m/Pm = 7,4/74 = 0,1$, mientras que el número de moles de HClO será: $n_{\text{HClO}} = V \cdot M = 0,5 \cdot 0,2 = 0,1$. De la reacción anterior se deduce que un mol de hidróxido de calcio reacciona con 2 moles de ácido hipocloroso, por lo que, tras producirse la reacción, todo el HClO se consumirá, quedando un residuo de 0,05 moles de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Puesto que, por cada mol de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se produce un mol de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, el número de moles de éste que se obtienen es de 0,05. Así pues, las concentraciones serán las siguientes:

$$[\text{Ca}(\text{OH})_2] = [\text{Ca}(\text{ClO})_2] = \frac{0,05}{0,5} = 0,1$$

- b) El equilibrio de disociación del HClO es el siguiente:



Aplicando la constante de equilibrio:

$$K_a = \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}]} = \frac{x^2}{0,2-x} \simeq \frac{x^2}{0,2}$$

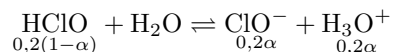
Resolviendo la ecuación, tendremos:

$$x = 7,75 \cdot 10^{-5} \quad \text{pH} = -\log 7,75 \cdot 10^{-5} = 4,11$$

2. Una disolución de HClO 0,2 M tiene un pH de 4,11. Calcule: a) El grado de disociación y la constante de acidez del ácido. b) El volumen de una disolución de NaOH 0,12 M necesario para neutralizar 50 mL de la disolución anterior. Escriba la correspondiente ecuación de neutralización.

Respuesta:

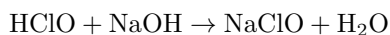
- a) La disociación del HClO puede ser representada de la siguiente forma:



sabiendo que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,11} = 7,76 \cdot 10^{-5}$, podremos escribir: $0,2\alpha = 7,76 \cdot 10^{-5}$, y $\alpha = 3,88 \cdot 10^{-4}$. La constante de acidez será:

$$K_a = \frac{0,2 \cdot 3,88 \cdot 10^{-4}}{1 - 3,88 \cdot 10^{-4}} = 7,76 \cdot 10^{-5}$$

- b) La ecuación de neutralización será:



El volumen de base se calcula partiendo de la igualdad: $V_a M_a = V_b M_b$, es decir: $50 \cdot 0,2 = V_b \cdot 0,12$, por lo que: $V_b = 83,3 \text{ mL}$

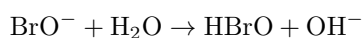
3. Considerando los siguientes ácidos y teniendo en cuenta el dato de su constante de acidez: HCOOH ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$), HBrO ($K_a = 2,5 \cdot 10^{-9}$) y CH₃COOH ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) a) Justifique cuál es el ácido más fuerte. b) Calcule el valor de K_b para la base conjugada más fuerte. c) ¿Qué pH (ácido, básico o neutro) se obtendrá al hacer reaccionar los mismos moles de HBrO con NaOH? Escriba la reacción.

Respuesta:

- a) El ácido más fuerte será aquel cuya constante K_a sea la mayor, en este caso, el **HCOOH**.
 b) La base conjugada más fuerte corresponderá al ácido más débil (HBrO). La constante K_b será:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-9}} = 4 \cdot 10^{-6}$$

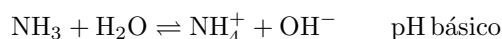
- c) El pH será **básico**, formarse una sal de ácido débil y base fuerte, que experimentará el siguiente proceso de hidrólisis:



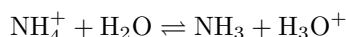
4. Si se preparan disoluciones 0,5 M de NH₃, NaCl, NaOH y NH₄Cl: a) Justifique de forma cualitativa cuál de ellas tendrá el pH más bajo. b) Elija de forma razonada una pareja que forme una disolución reguladora. c) Explique en qué disolución se mantendrá el pH al diluirla. Dato: K_b(NH₃) = 1,8·10⁻⁵.

Respuesta:

- a) El amoníaco es una base débil, cuya disociación es la siguiente:



El cloruro de sodio, al tratarse de una sal de ácido fuerte y base fuerte dará lugar a un pH neutro en disolución. El hidróxido sódico es una base fuerte cuya concentración en disolución es igual a la concentración de ion OH⁻. El pH será básico. Por último el cloruro amónico, al tratarse de una sal de ácido fuerte y base débil, experimenta el siguiente proceso de hidrólisis:



Con lo que el pH será ligeramente ácido. Según lo anteriormente expuesto, el pH más bajo corresponderá al **NH₄Cl**

- b) Una disolución reguladora está formada por un ácido y su base conjugada. En nuestro caso, la pareja que forma la disolución reguladora es **NH₃/NH₄Cl**

- c) **Se mantendrá el pH en la disolución de NaCl**, ya que dicho pH es, inicialmente, neutro. La adición de agua no variará el equilibrio de iones H⁺ y OH⁻.

5. Se prepara una disolución disolviendo 4 g de NaOH en agua y enrasando hasta 250 mL. a) Calcule el pH de la disolución resultante. b) Determine el pH de la disolución que se obtiene a partir de la adición de 50 mL de HCl 0,5 M sobre 50 mL de la disolución de NaOH inicial. Suponga los volúmenes aditivos. Escriba la reacción. c) ¿Qué volumen de H₂SO₄ 0,1 M será necesario para neutralizar 20 mL de la disolución inicial de NaOH. Escriba la reacción. Datos: Masas atómicas: Na = 23; O = 16; H = 1.

Respuesta:

- a) La concentración de NaOH (y, por tanto, de OH⁻) será:

$$[\text{OH}^-] = \frac{4/40}{0,25} = 0,4 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-] = 14 + \log 0,4 = \mathbf{13,6}$$

b) Al añadir el ácido, concretamente $0,5 \cdot 0,050 = 25 \cdot 10^{-3}$ moles a $0,050 \cdot 0,4 = 20 \cdot 10^{-3}$ moles. Habrá, por tanto, un exceso de $5 \cdot 10^{-3}$ moles de ácido en un volumen total de 100 mL. La concentración de H_3O^+ será, entonces:

$$[\text{H}^+] = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 0,05 \quad \text{pH} = -\log 0,05 = 1,30$$

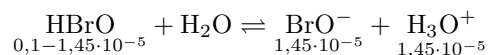
c) Teniendo en cuenta que un mol de ácido reaccionará con dos moles de base, podremos establecer la siguiente relación:

$$\frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ mol NaOH}} = \frac{V \cdot 0,1}{20 \cdot 0,4} \quad V = 40 \text{ mL de ácido}$$

6. Se tiene una disolución de ácido hipobromoso (HBrO) 0,1 M que tiene el mismo pH que una disolución de HCl $1,45 \cdot 10^{-5}$ M. Calcule: a) El pH de la disolución del ácido hipobromoso y su constante K_a . b) El grado de disociación de HBrO si se reduce la concentración inicial a la mitad. c) El volumen de una disolución de NaOH 0,25 M necesario para neutralizar 20 mL de la disolución de HBrO 0,1 M. Escriba la ecuación de neutralización.

Respuesta:

a) La concentración de H_3O^+ en ambos casos será la misma, pues el HCl está totalmente disociado. Conocido este dato, podremos escribir el siguiente equilibrio:



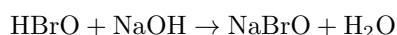
El pH será: $-\log 1,45 \cdot 10^{-5} = 4,84$. La constante K_a del HBrO será:

$$K_a = \frac{(1,45 \cdot 10^{-5})^2}{0,1 - 1,45 \cdot 10^{-5}} = 2,10 \cdot 10^{-9}$$

b) Si $c = 0,05$, tendremos:

$$2,10 \cdot 10^{-9} = \frac{0,05\alpha^2}{1 - \alpha} \quad \alpha = 2,05 \cdot 10^{-4}$$

c) La ecuación de neutralización es la siguiente:



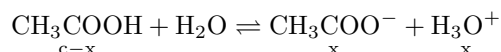
Puesto que la neutralización se produce mol a mol, podremos escribir lo siguiente:

$$n_{\text{HBrO}} = 20 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = n_{\text{NaOH}} = V_{\text{NaOH}} \cdot 0,25 \quad V = 8 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

7. Una disolución de ácido acético en agua tiene un pH de 2,45. a) Calcule la concentración molar inicial de ácido acético. b) Calcule la masa de hidróxido de sodio que se necesita para neutralizar 100 mL de esa disolución de ácido acético. Indique cualitativamente el pH de la disolución resultante de la neutralización. $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \times 10^{-5}$. Masas atómicas: Na = 23; O = 16; H = 1.

Respuesta:

a) El equilibrio de disociación del CH_3COOH será:



Puesto que $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,45$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,45} = 3,55 \cdot 10^{-3}$.

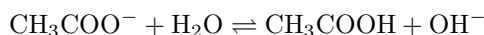
La constante K_a para el ácido acético será:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(3,55 \cdot 10^{-3})^2}{3,55 \cdot 10^{-3} - c} \quad c = 0,7 \text{ M}$$

b) La reacción de neutralización se realiza mol a mol, lo que hace que se puedan igualar el número de moles de ácido al de base, es decir:

$$0,1 \cdot 0,7 = \frac{m_{\text{NaOH}}}{40} = m_{\text{NaOH}} = 2,8 \text{ g}$$

Puesto que se obtiene una sal de ácido débil y base fuerte, el ion CH_3COO^- experimentará el siguiente proceso de hidrólisis:

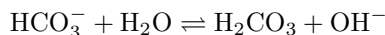
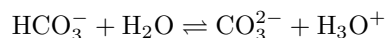


Con lo que el pH de la disolución será **básico**.

8. De entre las siguientes moléculas o iones: HCl , Cl^- , NH_3 , HCO_3^- , NH_4^+ a) Seleccione una especie que sea anfótera y escriba las reacciones que lo justifiquen. b) Seleccione una pareja de especies que puedan formar una disolución reguladora. Describa como actúa esa disolución reguladora al añadir una pequeña cantidad de ácido (HCl) o de base (NaOH). c) Seleccione la especie cuyas disoluciones tengan el valor de pH más bajo. $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \times 10^{-5}$, $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,4 \times 10^{-7}$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,6 \times 10^{-11}$.

Respuesta:

- a) El HCO_3^- es una especie anfótera, pues puede actuar como ácido o como base, según los equilibrios:



b) Podemos obtener una disolución reguladora tomando una disolución que contenga las especies NH_3 y NH_4^+ , pues se trata de una base débil y su ácido conjugado. En una disolución reguladora, la adición de pequeñas cantidades de ácido o de base producen pequeñas variaciones del pH de la disolución, muy inferiores a las que produciría la adición de esas cantidades de ácido o de base al mismo volumen de agua que el de la disolución reguladora.

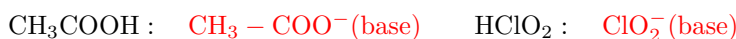
- c) las disoluciones de pH más bajo serán las de **HCl**, al tratarse de un ácido fuerte.

9. Se dispone de disoluciones acuosas de la misma concentración de las siguientes especies: NH_3 , HCl , CH_3COOH y HClO_2 . a) Ordénalas, de forma razonada, de menor a mayor valor de pH. b) Escriba la especie conjugada (ácido o base, según corresponda) de cada una de ellas. c) ¿Qué pH (indique cualitativamente si será ácido, básico o neutro) tendrá la disolución resultante de mezclar volúmenes iguales de las disoluciones de NH_3 y de HCl ? $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_a(\text{HClO}_2) = 1,1 \cdot 10^{-2}$

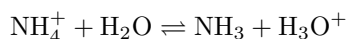
Respuesta:

a) El HCl es un ácido fuerte, mientras que el CH_3COOH y el HClO_2 son ácidos débiles. Puesto que K_a para el HClO_2 es mayor que para el CH_3COOH , el pH de aquel será menor que el de éste. Así pues, el orden de menor a mayor pH es: **$\text{HCl} < \text{HClO}_2 < \text{CH}_3 - \text{COOH} < \text{NH}_3$** . El NH_3 ocupa el último lugar al tratarse de una base.

- b) Las especies conjugadas son, respectivamente:



c) Al mezclar volúmenes iguales de HCl y NH₃ se obtiene el NH₄Cl, una sal de ácido fuerte y base débil. El ion NH₄⁺ experimenta el siguiente proceso de hidrólisis:



Con lo que la disolución resultante tendrá un **pH ácido**.

10. Se prepara una disolución de HCl diluyendo 3 mL de un ácido clorhídrico comercial del 36 % de riqueza en masa y densidad 1,18 g·mL⁻¹ hasta un volumen de 250 mL. a) Calcule la concentración molar y el pH de la disolución diluida de HCl. b) Calcule el volumen de esa disolución de HCl que reaccionará con 75 mL de una disolución de concentración 0,1 M de NaOH. ¿Qué pH tendrá la disolución resultante de esta reacción? Masas atómicas: Cl = 35,5; H = 1.

Respuesta:

a) La masa de partida de HCl comercial es: $m = V \cdot d = 3 \cdot 1,18 = 3,54$ g. Teniendo en cuenta su riqueza, la masa de HCl puro es: $m_{\text{HCl}} = 3,54 \cdot 0,36 = 1,274$ g. la concentración molar será:

$$M = \frac{1,274}{\frac{36,5}{0,25}} = 0,14$$

El pH es: $\text{pH} = -\log 0,14 = 0,85$.

b) la reacción entre ambas sustancias se produce mol a mol, por lo que podremos escribir:

$$V \cdot 0,14 = 75 \cdot 0,1 \quad V = 53,57 \text{ mL}$$

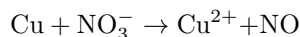
Puesto que la sal (NaCl) procede de un ácido fuerte y una base fuerte, ninguno de los iones experimenta hidrólisis, por lo que el pH de la disolución será **neutro**.

7. OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN.

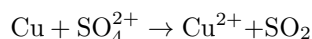
1. A partir de los datos de los siguientes potenciales de reducción: $\varepsilon^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $\varepsilon^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V}$; $\varepsilon^0(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2) = 0,17 \text{ V}$: a) Justifique cuál de los siguientes ácidos: HNO_3 o H_2SO_4 será capaz de oxidar una barra de Cu metálico a Cu^{2+} a temperatura ambiente. b) Ajuste la ecuación iónica global anterior que sea espontánea, señalando el agente oxidante y el reductor.

Respuesta:

- a) En el primer caso, la reacción (sin ajustar):

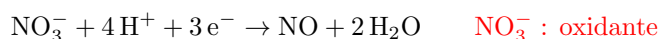
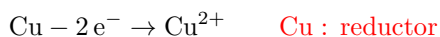


Tiene un potencial: $\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 = 0,96 - 0,34 = +0,62 \text{ V}$, por tanto la reacción es **espontánea**. En cambio, la reacción:

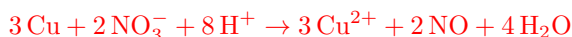


Tiene un potencial: $\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 = 0,17 - 0,34 = -0,17 \text{ V}$, por tanto la reacción **no es espontánea**.

- b) El ajuste de la reacción espontánea es el siguiente:



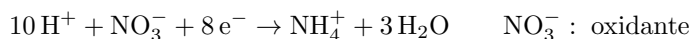
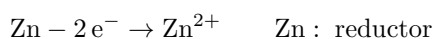
Multiplicando la primera semirreacción por 3, la segunda por 2, y sumando ambos resultados, tendremos:



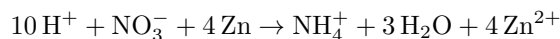
2. El cinc en polvo reacciona con ácido nítrico dando nitrato de cinc(II), nitrato de amonio y agua. a) Escriba la ecuación y ajústela por el método del ion-electrón. Señale el agente oxidante y el reductor. b) Calcule el volumen de ácido nítrico de riqueza 33 % y densidad 1,200 g/mL para obtener 100 mL de disolución de nitrato de cinc(II) 1,5 M. Datos: Masas atómicas: N = 14; O = 16, H = 1.

Respuesta:

- a) Las respectivas semirreacciones de oxidación y de reducción son las siguientes:



Multiplicando la primera semirreacción por 4, y sumándole la segunda, tendremos:



En forma molecular:



- b) El número de moles de nitrato de zinc que queremos obtener es: $n = V \cdot M = 0,1 \cdot 1,5 = 0,15$. A partir de la ecuación ajustada:

$$\frac{10 \cdot 63 \text{ g HNO}_3}{x \text{ g HNO}_3} = \frac{4 \text{ moles Zn}(\text{NO}_3)_2}{0,15 \text{ moles Zn}(\text{NO}_3)_2}$$

Obtenemos $x = 23,63 \text{ g}$ de HNO_3 puro, que se encontrará en una masa de disolución:

$$m = 23,63 \frac{100}{33} = 71,61 \text{ g}$$

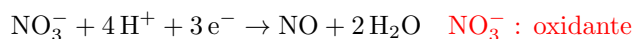
Siendo el volumen:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{71,61}{1,2} = 59,67 \text{ mL}$$

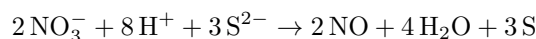
3. El sulfuro de cobre(II) reacciona con ácido nítrico obteniéndose nitrato de cobre(II), azufre elemental sólido, monóxido de nitrógeno gas y agua. a) Escriba la ecuación química ajustada por el método del ión-electrón e indique el agente oxidante y el reductor. b) Calcule el volumen de una disolución de ácido nítrico del 65 % de riqueza en peso y densidad 1,4 g/mL necesario para que reaccione una muestra de 50 gramos que contiene un 92,8 % de sulfuro de cobre (II). c) ¿Qué volumen de monóxido de nitrógeno gas recogido a 25°C y 750 mm Hg se obtendrá? Datos: Masas atómicas: S = 32; Cu = 63,5; O = 16; H = 1; N = 14. R = 0,082 atm L mol⁻¹ K⁻¹.

Respuesta:

- a) Las semirreacciones que tienen lugar son las siguientes:



Multiplicando por dos la primera semirreacción, y sumándole el producto de la segunda por tres, y sumando, se obtiene:



En forma molecular:



- b) La muestra contiene una cantidad de $50 \cdot 0,928 = 46,4$ g de CuS puro. Sabiendo que las masas moleculares de CuS y HNO₃ son, respectivamente 95,5 y 63 g/mol, podremos establecer la siguiente relación:

$$\frac{8 \cdot 63 \text{ g HNO}_3}{3 \cdot 95,5 \text{ g CuS}} = \frac{x \text{ g HNO}_3}{46,4 \text{ g CuS}} \quad x = 81,62 \text{ g HNO}_3 \text{ puro}$$

Esta cantidad de ácido puro se encuentra en una masa de HNO₃ del 65 % en peso de:

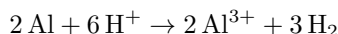
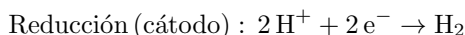
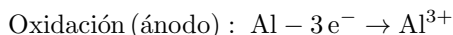
$$m = \frac{81,62 \cdot 100}{65} = 125,57 \text{ g disolución} \quad \text{Siendo el volumen : } V = \frac{125,57}{1,4} = 89,69 \text{ mL}$$

c)

4. Responda a las siguientes preguntas, teniendo en cuenta los siguientes datos de potenciales de reducción estándar: $\epsilon^\circ(\text{H}_2/\text{H}^+) = 0,0$ V; $\epsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34$ V; $\epsilon^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,50$ V; $\epsilon^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66$ V y $\epsilon^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25$ V: a) ¿Se producirá la oxidación de Al o de Au si sobre una barra de ambos metales adicionamos HCl? Escriba la posible ecuación iónica ajustada por el método del ion-electrón. b) ¿Cómo construiría una pila con un electrodo de níquel y otro de cobre?. Escriba un esquema de la misma, señalando el cátodo y el ánodo y calcule su potencial.

Respuesta:

a) El Al será oxidado, ya que el potencial de la pila formada ($\text{H}_2/\text{H}^+ || \text{Al}^{3+}/\text{Al}$, $\epsilon^0 = 0 - (-1,66)$) será positivo. Por el contrario, el Au no será oxidado, al ser positivo su potencial de reducción. La reacción es la siguiente:

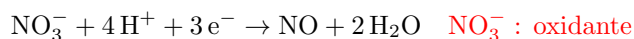
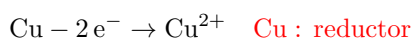


b) El ánodo estaría constituido por el elemento más reductor, es decir, el níquel. Como cátodo actuaría el cobre. La pila estaría formada por un electrodo de níquel sumergido en una disolución 1 M de Ni^{2+} y otro electrodo de cobre, sumergido en una disolución 1 M de Cu^{2+} , unidas ambas disoluciones por medio de un puente salino. El potencial sería: $\varepsilon_{pila}^0 = \varepsilon_{cátodo}^0 - \varepsilon_{ánodo}^0 = 0,34 - (-0,25) = +0,59 \text{ V}$

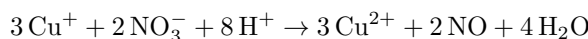
5. Cuando el cobre metálico se hace reaccionar con nitrato de sodio en presencia de ácido sulfúrico da lugar a la formación de sulfato de cobre(II), sulfato de sodio, monóxido de nitrógeno gaseoso y agua líquida. a) Escriba la ecuación ajustada por el método del ión-electrón señalando el agente oxidante y el reductor. b) Calcule la masa de cobre del 95 % de pureza y el volumen de NaNO_3 0,5 M necesarios para obtener 12,15 L de monóxido de nitrógeno gas recogido a 30°C y 700 mmHg. Datos: Masas atómicas: $\text{Cu} = 63,55$. $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Respuesta:

a) Las semirreacciones son las siguientes:



Multiplicando la primera semirreacción por tres, la segunda por dos, y sumando miembro a miembro:



En forma molecular:



b) El número de moles de NO se calcula aplicando la ecuación de los gases:

$$\frac{700}{760} 12,15 = n \cdot 0,082 \cdot 303 \quad n = 0,45 \text{ moles}$$

A partir de la reacción ajustada podremos establecer la siguiente relación:

$$\frac{3 \cdot 63,55 \text{ g Cu}}{x \text{ g Cu}} = \frac{2 \text{ mol NO}}{0,45 \text{ mol NO}} \quad x = 42,90 \text{ g Cu puro}$$

La cantidad de cobre del 95 % será:

$$42,90 \frac{100}{95} = 45,15 \text{ g Cu}$$

Para hallar el volumen de NaNO_3 , podremos escribir:

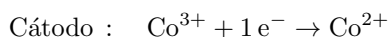
$$\frac{3 \cdot 63,55 \text{ g Cu}}{42,90 \text{ g Cu}} = \frac{2 \text{ mol NaNO}_3}{0,5 \cdot V \text{ mol NaNO}_3} \quad V = 0,90 \text{ L}$$

6. Dados los siguientes potenciales estándar de reducción: $\varepsilon^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $\varepsilon^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$ y $\varepsilon^0(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,82 \text{ V}$: a) Combine los electrodos que darán lugar a la pila de mayor potencial. Calcule su potencial en condiciones estándar y escriba las reacciones que tienen lugar en el ánodo y cátodo. b) Justifique qué sucederá si se introducen unas virutas de aluminio metálico en una disolución de nitrato de plata.

Respuesta:

a) La pila de mayor potencial estará formada por los electrodos cuya diferencia de potencial sea la mayor, en nuestro caso, la formada por los electrodos Al^{3+}/Al $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$. Las reacciones en cada electrodo serán, respectivamente:





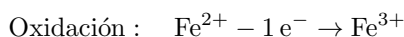
Siendo el potencial de la pila: $\varepsilon_{\text{pila}}^0 = \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 = 1,82 - (-1,66) = +3,48\text{ V}$

b) Debido a los respectivos caracteres reductor del aluminio y oxidante del ion Ag^{+} , se producirá la reacción: $\text{Al} + 3\text{Ag}^{+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{Ag}$, **disolviéndose las virutas de aluminio y formándose plata metálica.** La pila formada tendría un potencial: $\varepsilon_{\text{pila}}^0 = \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 = 0,80 - (-1,66) = +2,46\text{ V}$

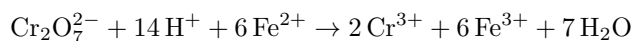
7. Para la siguiente reacción redox: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{FeCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ a) Ajuste la ecuación por el método del ión-electrón señalando el agente oxidante y el agente reductor. b) Determine la masa de CrCl_3 obtenido si se adicionan 20,6 g de dicromato de potasio sobre 300 mL de FeCl_2 2 M. c) ¿Qué volumen de HCl del 37% de riqueza y densidad 1,18 g/cm³ será necesario para consumir los 20,6 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$? Datos: Masas atómicas: Cr = 52; K = 39; O = 16; Cl = 35,5; H = 1.

Respuesta:

a) Las semirreacciones son las siguientes:



El agente oxidante es el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, mientras que el reductor es el Fe^{2+} . multiplicando la segunda semirreacción por seis y sumando miembro a miembro a la primera, tendremos:



En forma molecular:



b) A partir de la reacción ajustada, vamos a establecer cual es el reactivo limitante:

$$\frac{294\text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6\text{ mol FeCl}_2} = \frac{20,6\text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{x\text{ mol FeCl}_2} \quad x = 0,42\text{ mol FeCl}_2$$

Puesto que disponemos de: $n_{\text{FeCl}_2} = 0,3 \cdot 2 = 0,6\text{ mol}$ de FeCl_2 , hay un exceso de éste. El reactivo limitante es el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, por lo que podemos escribir:

$$\frac{294\text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{20,6\text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{2 \cdot 158,5\text{ g CrCl}_3}{x\text{ g CrCl}_3} \quad x = 22,21\text{ g CrCl}_3$$

c) De forma similar a la anterior, podemos escribir:

$$\frac{294\text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{20,6\text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{14 \cdot 36,5\text{ g HCl}}{x\text{ g HCl}} \quad x = 35,80\text{ g HCl puro}$$

A partir de este valor, tendremos:

$$m' = 35,80 \frac{100}{37} = 96,77\text{ g HCl del 37\%}$$

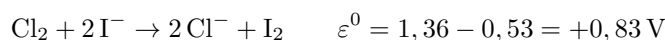
Que corresponden a un volumen:

$$V = \frac{96,77}{1,18} = 82,0\text{ mL disolución}$$

8. Teniendo en cuenta los siguientes potenciales de reducción: $\varepsilon^{\circ}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$; $\varepsilon^{\circ}(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,53 \text{ V}$ y $\varepsilon^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$: a) Explique cuál de las dos afirmaciones siguientes es la correcta: el yodo oxidará al ión cloruro o el cloro oxidará al ión yoduro. b) Justifique si el ión Fe^{2+} será oxidado de forma espontánea con Cl_2 o con I_2 . c) Ajuste las ecuaciones iónicas globales de los apartados anteriores que sean espontáneas y señale los agentes oxidante y reductor.

Respuesta:

- a) **El cloro oxidará al ion yoduro**, según la reacción:



- b) **El Fe^{2+} será oxidado espontáneamente con Cl_2** según la reacción:



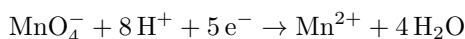
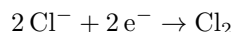
Las otras dos afirmaciones son incorrectas, pues el potencial de la reacción tendría signo negativo.

c) Las ecuaciones iónicas son las que se han indicado en los apartados anteriores. Tanto en la primera como en la segunda, **el cloro es el oxidante**, En la primera de ellas, **el reductor es el I^-** , mientras que en la segunda, **el reductor es el Fe^{2+}**

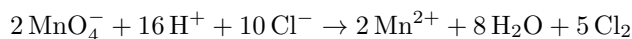
9. La reacción entre KMnO_4 y HCl en disolución permite obtener una corriente de Cl_2 gaseoso, además de MnCl_2 , KCl y agua. a) Ajuste la ecuación iónica por el método ion-electrón. Escriba la ecuación molecular completa. b) Para la reacción se dispone de 4 g de KMnO_4 y de 25 mL de una disolución de HCl del 30 % de riqueza en masa cuya densidad es $1,15 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. ¿Cuál es el reactivo limitante? c) Calcule el volumen de Cl_2 , medido a 1 atm y 273 K, que se obtendrá en esa reacción. Masas atómicas: $\text{Mn} = 55$; $\text{K} = 39$; $\text{Cl} = 35,5$; $\text{O} = 16$; $\text{H} = 1$. $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Respuesta:

- a) Las semirreacciones de oxidación y de reducción son, respectivamente:



Multiplicando la primera semirreacción por cinco, la segunda por dos, y sumando, tendremos:



En forma molecular:



- b) El número disponible de moles de KMnO_4 y HCl es, respectivamente:

$$n_{\text{KMnO}_4} = \frac{4}{55 + 39 + 64} = 0,25 \quad n_{\text{HCl}} = \frac{25 \cdot 1,15 \cdot 0,3}{36,5} = 0,236$$

Suponiendo que se utilizara todo el KMnO_4 , podremos establecer la siguiente relación:

$$\frac{2 \text{ mol KMnO}_4}{16 \text{ mol HCl}} = \frac{0,25 \text{ mol KMnO}_4}{x \text{ mol HCl}} \quad x = 0,2 \text{ mol HCl}$$

Es decir, existe un exceso de HCl , por lo que **el reactivo limitante es el KMnO_4** .

- c) Para calcular el volumen del Cl_2 , podremos escribir:

$$\frac{2 \text{ mol KMnO}_4}{0,25 \text{ mol KMnO}_4} = \frac{5 \text{ mol Cl}_2}{x \text{ mol Cl}_2} \quad x = 0,0625 \text{ mol Cl}_2$$

Aplicando la ecuación de los gases:

$$1 \cdot V = 0,0625 \cdot 0,082 \cdot 273 \quad V = 1,4 \text{ L Cl}_2$$

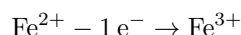
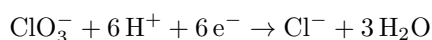
10. Justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones: a) Al añadir una cierta cantidad de NaOH a una disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se debe formar un precipitado. b) Un elemento se oxida cuando gana electrones. c) Al introducir una varilla de hierro en una disolución 1 M de HCl se desprende hidrógeno gas. $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$.

Respuesta:

- a) La afirmación es **correcta**. precipita el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por el efecto del ion común, es este caso, el OH^-
 b) La afirmación es **falsa**, pues la oxidación implica pérdida de electrones.
 c) La reacción: $\text{Fe} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$ tendría un potencial: $\varepsilon^0 = 0 - (-0,44) = +0,44$, por lo que la afirmación es **correcta**.
11. El clorato de potasio reacciona con sulfato de hierro (II) en presencia de ácido sulfúrico dando sulfato de hierro (III), cloruro de potasio y agua. a) Ajuste la ecuación iónica por el método ion-electrón y escriba la ecuación molecular completa. b) Calcule la cantidad (en g) de KClO_3 que reaccionará con una muestra de 5 g de FeSO_4 . c) Calcule el rendimiento de la reacción si se han obtenido 6,15 g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Masas atómicas: Fe = 55,8; K = 39; Cl = 35,5; S = 32; O = 16.

Respuesta:

- a) Las semirreacciones son las siguientes:



Multiplicando la segunda semirreacción por 6, y sumándole la primera, tendremos:



En forma molecular:



- b) A partir de la siguiente igualdad:

$$\frac{6 \cdot 152 \text{ g FeSO}_4}{1 \cdot 122,6 \text{ g KClO}_3} = \frac{5 \text{ g FeSO}_4}{x \text{ g KClO}_3} \quad x = 0,67 \text{ g KClO}_3$$

- c) Utilizando una relación semejante a la anterior:

$$\frac{6 \cdot 152 \text{ g FeSO}_4}{3 \cdot 399,9 \text{ g Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{5 \text{ g FeSO}_4}{x \text{ g KClO}_3} \quad x = 6,58 \text{ g Fe}_2(\text{SO}_4)_3$$

El rendimiento de la reacción será:

$$r = \frac{6,15}{6,58} 100 = 93,47 \%$$

12. Razone si, en condiciones estándar, los siguientes procesos de oxidación-reducción se producen de forma espontánea. Ajuste las ecuaciones e identifique al oxidante y al reductor. a) $\text{Al} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{H}_2$ b) $\text{Cu} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2$ c) $\text{Cu} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^-$. $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,67 \text{ V}$.

Respuesta:

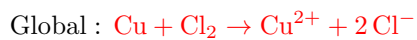
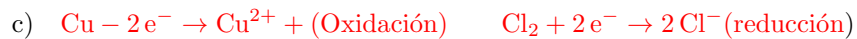
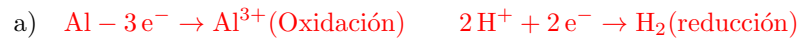
Según los potenciales de reducción suministrados, y que el potencial de la pila sería: $\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{cátodo}}^0(\text{reducción}) - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0(\text{oxidación})$ tendríamos:

a) $\varepsilon^0 = 0 - (-1,67) = +1,67 \text{ V}$ Espontánea Oxidante : H^+ reductor : Al

$$\text{b) } \varepsilon^0 = 0 - 0,34 = -0,34 \text{ V } \text{ No espontánea}$$

$$\text{c) } \varepsilon^0 = 1,36 - 0,34 = +1,02 \text{ V } \text{ Espontánea } \text{ Oxidante : } \text{Cl}_2 \text{ reductor : } \text{Cu}$$

Las reacciones ajustadas (en los casos en que aquellas se produzcan espontáneamente) son, respectivamente:



8. QUÍMICA ORGÁNICA.