

**CUESTIÓN 2.-** Para estudiar la capacidad oxidante del ión paladio (II) se trata una disolución 0,1 M de dicho ión con una pequeña cantidad de cada uno de los siguientes metales: 1) oro; 2) sodio; 3) cobre; 4) platino.

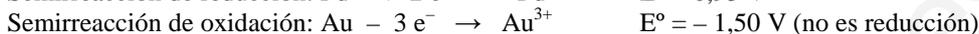
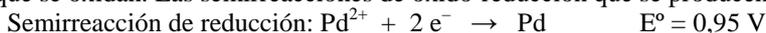
a) Escribe ajustada las semirreacciones de oxidación y reducción, así como la reacción global que se produce ente el paladio (II) y cada uno de estos metales.

b) Indica razonadamente si en condiciones estándar el ión paladio (II) oxidará espontáneamente a alguno de estos metales.

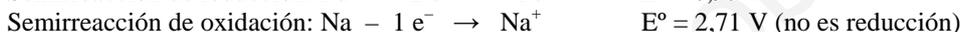
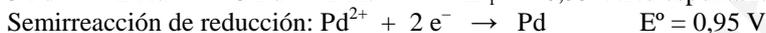
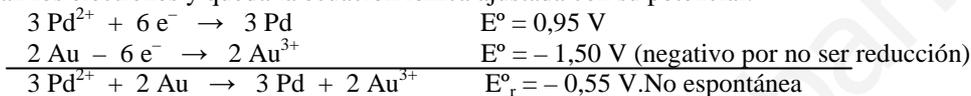
DATOS:  $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}) = 0,95 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}) = 1,18 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,50 \text{ V}$ .

Solución:

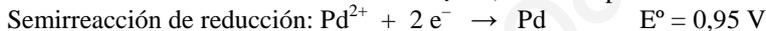
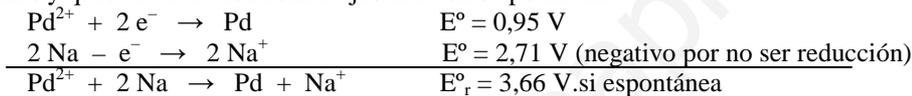
a) El paladio (II) es el que siempre se reduce, mientras que los metales que reaccionan con él, son los que se oxidan. Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen con sus potenciales son:



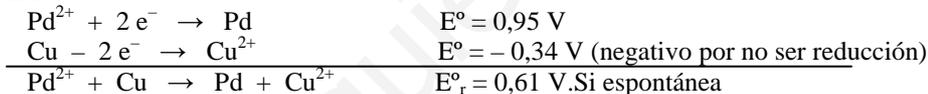
Multiplicando por 3 la semirreacción de reducción, por 2 la de oxidación y sumándolas se eliminan los electrones y queda la ecuación iónica ajustada con su potencial:



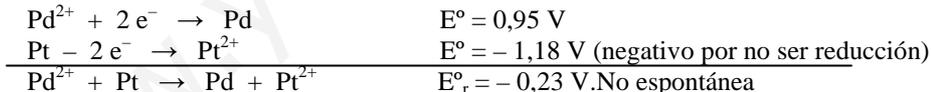
Multiplicando por 2 la semirreacción de oxidación sumando las semirreacciones se eliminan los electrones y queda la ecuación iónica ajustada con su potencial:



Sumando las semirreacciones se eliminan los electrones y queda la ecuación iónica ajustada con su potencial:



Sumando las semirreacciones se eliminan los electrones y queda la ecuación iónica ajustada con su potencial:



b) Para que una reacción sea espontánea ha de ser su potencial positivo, es decir, superior a cero.

Como se expone en el apartado a), el ión  $\text{Pd}^{2+}$  oxida espontáneamente a los metales sodio y cobre, pues el potencial de sus respectivas reacciones es positivo.

**CUESTIÓN 3.-** a) Indica de manera razonada si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

1) Si a una disolución saturada de una sal en agua se le añade uno de los iones que la forman, inmediatamente comienza a formarse precipitado de dicha sal.

2) Dos iones de cargas opuestas forman un precipitado cuando su producto iónico es menor que el valor de su constante del producto de solubilidad.

b) Sabiendo que la constante que rige el equilibrio de solubilidad del cromato de plata en agua ( $K_{ps}$ ) tiene un valor de  $3,9 \cdot 10^{-12}$ , calcula la solubilidad de dicha sal en una disolución acuosa 0,02 M de cromato de sodio.

Solución:

a) Falsa. Para que la sal comience a precipitar ha de cumplirse que su producto iónico sea mayor que el producto de solubilidad, es decir,  $Q > K_{ps}$ , y eso no se cumple al inicio de adicionar uno de los iones que aparece en la disolución.

b) Falsa. Los dos iones con cargas opuestas precipitarán, cuando su producto iónico,  $Q$ , sea superior al producto de solubilidad  $K_{ps}$ , es decir, cuando  $Q > K_{ps}$ .

c) El equilibrio de ionización de la sal poco soluble es:  $AgCrO_4 \rightleftharpoons Ag^+ + CrO_4^-$ .

La sal soluble en agua  $NaCrO_4$  se encuentra totalmente disociada, por lo que, la concentración de iones  $CrO_4^-$  en la disolución, suponiendo un litro de la misma, es 0,02 M, y por el efecto del ión común  $CrO_4^-$ , el equilibrio de ionización del compuesto  $AgCrO_4$  se encuentra desplazado hacia la izquierda, hacia la formación del compuesto poco soluble.

Siendo  $S$  la solubilidad del catión  $Ag^+$ , el producto de solubilidad es ahora:

$$K_{ps}(AgCrO_4) = S \cdot 0,02 \Rightarrow S = \frac{3,9 \cdot 10^{-12}}{0,02} = 1,95 \cdot 10^{-10} \text{ moles} \cdot L^{-1} (M).$$

**Resultado: c)  $S = 1,95 \cdot 10^{-10} \text{ moles} \cdot L^{-1} (M)$ .**

**PROBLEMA 1.- Al disolver 1,05 g de anilina ( $C_6H_5NH_2$ ) en agua hasta un volumen de 25 mL se obtiene una disolución básica, al establecerse el equilibrio ácido-base correspondiente.**

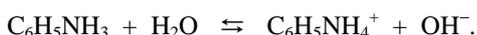
**a) Escribe la ecuación correspondiente a dicho equilibrio y la expresión de la constante de equilibrio.**

**b) Si la disolución resultante tiene un pH = 9,14, ¿cuál será el valor de  $K_b$ ?**

**DATOS:  $A_r(H) = 1 \text{ u}$ ;  $A_r(C) = 12 \text{ u}$ ;  $A_r(N) = 14 \text{ u}$ .**

Solución:

a) La ecuación del equilibrio de ionización de la anilina es:



La expresión de la constante de basicidad de la anilina es:  $K_b = \frac{[C_6H_5NH_4^+][OH^-]}{[C_6H_5NH_3]}$ .

b) La concentración de la disolución es:  $M = \frac{\text{gramos}}{\text{Litros}} = \frac{M(NH_3)}{V} = \frac{1,05 \text{ g}}{0,25 \text{ L}} = 0,045 \text{ M}$ .

Al ser el pH de la disolución 9,14, el pOH de la misma es  $14 - pH = 14 - 9,14 = 4,86$ , por lo que, la concentración de iones hidróxidos,  $OH^-$ , es:  $[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-4,86} = 10^{0,14} \cdot 10^{-5} = 1,38 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , que es también la concentración del anión  $C_6H_5NH_4^+$ , por lo que, sustituyendo valores en la  $K_b$  de la anilina y

operando, se tiene su valor:  $K_b = \frac{[C_6H_5NH_4^+][OH^-]}{[C_6H_5NH_3]} = \frac{1,38 \cdot 10^{-5} \cdot 1,38 \cdot 10^{-5}}{0,045} = 4,23 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ .

**Resultado: b)  $K_b = 4,23 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ .**

**CUESTIÓN 4.- La reacción de bromuro de hidrógeno con un alqueno terminal A ( $C_4H_8$ ) conduce a un compuesto B, que presenta en su estructura un grupo terc-butilo. La reacción de B con cianuro de potasio produce el nitrilo C ( $C_5H_9N$ ).**

**a) Escribe las reacciones que tiene lugar, dibujando las estructuras de los compuestos A, B y C e identifica de qué tipo de reacción se trata cada una de ellas.**

**b) Dibuja las estructuras y escribe el nombre de todos los posibles isómeros estructurales y geométricos de los hidrocarburos de fórmula  $C_4H_8$ .**

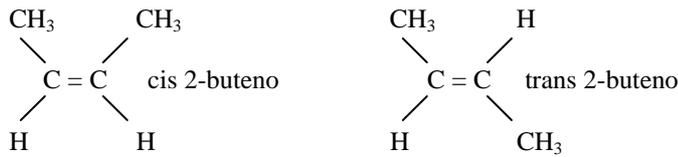
Solución:

a)  $CH_3-C(CH_3)=CH_2 + HBr \rightarrow CH_3-CH(CH_3)-CH_2Br$  adición a un doble enlace.

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2Br + KCN \rightarrow CH_3-CH(CH_3)-CH_2CN + KBr$  de sustitución.

b) Los isómeros estructurales se diferencian en el orden en el que están enlazados los átomos en la molécula. Pueden ser: isómeros de cadena, de posición o de función o cis-trans.

El hidrocarburo 1-buteno  $CH_3-CH_2-CH=CH_2$  es al que hay que buscar los isómeros anteriores, si los tiene. Uno de ellos es el 2-buteno,  $CH_3-CH=CH-CH_3$ , isómero de posición y también geométrico:



El otro isómero de cadena es el 2-metilpropeno,  $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ .

**CUESTIÓN 6.-** En disolución acuosa, el dicromato de potasio oxida al ión hierro (II) a hierro (III) en presencia de ácido clorhídrico, reduciéndose a ión cromo (III):

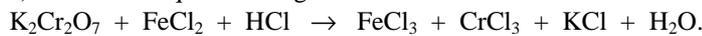
a) Ajusta, mediante el método del ion-electrón, la ecuación iónica que corresponde a este proceso e indica cuál es la especie oxidante y cuál la especie reductora.

b) Al disolver una muestra de 2,5 g de un mineral de hierro en ácido clorhídrico, se obtiene 50 mL de una disolución acuosa en la que todo el hierro presente en la muestra se encuentra en forma de hierro (II). En la valoración de 20 mL de esta disolución se consumen 15 mL de disolución de dicromato de potasio 0,1 M. ¿Cuál es la riqueza en hierro del mineral de partida?

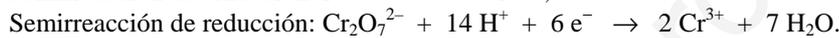
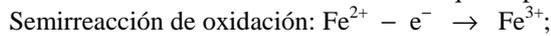
DATOS:  $A_r(\text{Fe}) = 55,85 \text{ u}$ .

Solución:

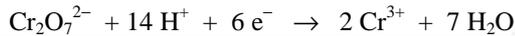
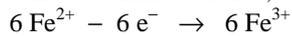
a) La reacción que tiene lugar es:



Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:



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



Sumando ambas semirreacciones, se obtiene la ecuación iónica ajustada:

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{Fe}^{2+} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{Fe}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}.$$

Sustituyendo las especies iónicas por los compuestos correspondientes, y completando el segundo miembro con la sal que falta, se obtiene la ecuación molecular ajustada:



La especie oxidante es la que provoca la oxidación de otra, el  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , mientras que la especie reductora es la que provoca la reducción de otra, el  $\text{Fe}^{2+}$ .

b) La estequiometría de la reacción es la 6, es decir, un mol de dicromato reacciona con seis moles de cloruro de hierro (II), por lo que conociendo los moles de dicromato gastados, se conocen los moles de Fe (II) en su disolución, de ellos sus gramos y la riqueza del mineral.

Moles de dicromato gastados:  $n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,015 \text{ L} = 0,0015 \text{ moles}$ , por lo que de Fe (II) hay en la muestra  $0,0015 \text{ moles} \cdot 6 = 0,009 \text{ moles}$ , a los que corresponden la masa:

$0,009 \text{ moles} \cdot 55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,5 \text{ gramos de Fe}$ , siendo la riqueza en hierro del mineral:

$$\% \text{ Fe} = \frac{0,5 \text{ g Fe}}{2,5 \text{ g mineral}} \cdot 100 = 20,1 \% \text{ de riqueza en hierro.}$$

**Resultado: b) 20,1 % de riqueza en Fe.**

**PROBLEMA 2.-** Un recipiente de 2 L de capacidad contiene una mezcla gaseosa de dihidrógeno, diyodo y yoduro de hidrógeno en equilibrio a una temperatura de 720 K. Dicha mezcla está formada por 0,005 moles de dihidrógeno, 0,005 moles de diyodo y 0,03 moles de yoduro de hidrógeno:  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$ .

a) Calcula el valor de  $K_c$  y de  $K_p$  para este equilibrio a 720 K.

b) Calcula las presiones parciales y la presión total de los gases en equilibrio a esa temperatura.

c) Indica razonadamente cómo evolucionará el sistema al añadir diyodo a la mezcla en equilibrio.

d) Sabiendo que la reacción es exotérmica, ¿cómo evolucionará el sistema en equilibrio si se aumenta la temperatura? Razona la respuesta.

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

Solución:

a) La concentración de cada especie en el equilibrio es:  $[H_2] = [I_2] = \frac{0,005 \text{ moles}}{2 L} = 0,0025 \text{ M}$ ;

$$[HI] = \frac{0,03 \text{ moles}}{2 L} = 0,015 \text{ M.}$$

Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio  $K_c$  y operando se tiene:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{0,015^2}{0,0025 \cdot 0,0025} = 36.$$

La relación entre las constantes de equilibrio  $K_c$  y  $K_p$  es:  $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ , en donde  $\Delta n$  es la diferencia entre los moles de los productos y reactivos de la reacción, que en este caso vale:  $\Delta n = 2 - 2 = 0$ , siendo el valor de  $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^0 \Rightarrow K_p = K_c \cdot 1 = 36 \cdot 1 = 36$ .

b) Despejando la presión de la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo valores para cada especie y operando se tiene la presión parcial de cada una de ellas:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_p(HI) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,03 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 720 \text{ K}}{2 L} = 0,88 \text{ atm};$$

$$P_p(I_2) = P_p(H_2) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,005 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 720 \text{ K}}{2 L} = 0,15 \text{ atm};$$

$$P_t = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,04 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 720 \text{ K}}{2 L} = 1,18 \text{ atm.}$$

c) Al añadir yoduro a la mezcla se incrementa su concentración, por lo que el sistema, para contrarrestar este factor, hace consumir más yoduro e hidrógeno para producir más yoduro de hidrógeno, desplazando el equilibrio hacia la derecha.

d) Si la reacción es exotérmica y se aumenta la temperatura, el calor proporcionado es absorbido por el sistema para restablecer el equilibrio, lo que consigue realizando la reacción endotérmica, es decir, el sistema desplaza el equilibrio hacia la izquierda.

**Resultado: a)  $K_c = K_p = 36$ ; b)  $P_p(H_2) = P_p(I_2) = 0,15 \text{ atm}$ ;  $P_p(HI) = 0,88 \text{ atm}$ ;  $P_t = 1,18 \text{ atm}$ ; c) Se desplaza a derecha; d) A la izquierda.**

**CUESTIÓN 7.- a) Enumera los factores que influyen en la velocidad de una reacción química en un proceso homogéneo y explica brevemente cómo afecta cada uno de ellos a la misma.**

**b) Define los siguientes conceptos e indica sus principales características:**

**1) Mecanismo de reacción.**

**2) Proceso o reacción elemental.**

Solución:

a) Al ser la velocidad de reacción directamente proporcional a la constante de velocidad  $k$ , todo factor que influya sobre la constante de velocidad influirá también sobre la velocidad de reacción.

Un análisis sobre la ecuación de Arrhenius,  $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$ , pone de manifiesto que la temperatura y la energía de activación modifican el valor de  $k$  y, por tanto, también el de la velocidad de reacción. En efecto, si aumenta la temperatura o disminuye la energía de activación por la presencia de un catalizador positivo, la potencia  $e^{\frac{-E_a}{RT}}$  incrementa su valor y, en consecuencia, aumenta el valor de la velocidad de reacción. Si por el contrario disminuye la temperatura o aumenta la energía de activación por la presencia de un catalizador negativo, disminuye el valor de la potencia, el de  $k$  y, por tanto, el de la velocidad de reacción.

Si el reactor en el que se produce la reacción es de volumen variable, un aumento de la presión origina una disminución del volumen, lo que se traduce en un aumento de la concentración de los reactivos y, por ser la velocidad directamente proporcional al producto de las concentraciones, su valor se incrementará. Si por el contrario disminuye la presión, aumenta el volumen, disminuye la concentración y se hace menor el valor de la velocidad.

La concentración de los reactivos. Para una reacción cuya expresión de velocidad responde a la ecuación general  $v = k \cdot [X]^a \cdot [Y]^b$ , se comprueba fácilmente que un aumento de la concentración de uno o todos los reactivos, provoca un aumento de la velocidad de reacción, pues al aumentar el número de partículas se producen más choques eficaces entre ellas y, por ello, un incremento de la velocidad de reacción.

Estado físico y división de los sólidos. Toda reacción se produce en la superficie de contacto entre los reactivos, encontrándose favorecida la reacción entre gases, líquidos o disoluciones, y para el estado sólido, un aumento de su superficie de contacto proporciona una mayor probabilidad de colisión entre las partículas reaccionantes, lo que se traduce en un aumento de la velocidad de reacción.

b) 1) Mecanismo de reacción es la serie de reacciones elementales que conducen a la reacción global y justifican la ecuación de velocidad de la reacción.

2) Reacción elemental es aquella que transcurre en una sola etapa, es decir, los reactivos pasan directamente a productos de reacción.

Sus características son: Molecularidad de una reacción es el número de átomos o moléculas que intervienen en ella, y orden global de una reacción es la suma de los exponentes a los que se encuentran elevadas las concentraciones de los reactivos en la expresión de la velocidad.