

PROBLEMA 1.- El pentacloruro de fósforo se disocia en tricloruro de fósforo y dicloro, según el equilibrio: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$.

a) Si se introducen 3,125 g de pentacloruro de fósforo en un recipiente vacío de 200 mL de capacidad y se calienta hasta una temperatura de 200 °C, ¿cuál será su grado de ionización cuando se alcance el equilibrio?

b) Determina el valor de la constante K_p a la misma temperatura.

DATOS: $K_c(200\text{ °C}) = 0,008$; $R = 0,082\text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5\text{ u}$; $A_r(\text{P}) = 31\text{ u}$.

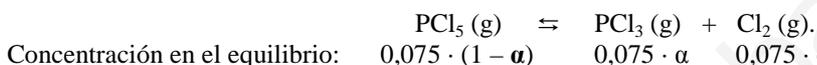
Solución:

a) Los moles de PCl_5 que se introducen en el reactor son:

$$n = \frac{\text{gramos}}{M(\text{PCl}_5)} = \frac{3,125\text{ g}}{208,5\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,015\text{ moles, y su concentración inicial en el reactor:}$$

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,015\text{ moles}}{0,2\text{ L}} = 0,075\text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Llamando α al grado de ionización del pentacloruro, la concentración de las distintas especies en el equilibrio es:



Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio K_c y resolviendo la ecuación de segundo grado que aparece, reobtiene el valor de α .

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{0,075^2 \cdot \alpha^2}{0,075 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow 0,008 = \frac{0,075 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \Rightarrow 0,075 \cdot \alpha^2 + 0,008 \cdot \alpha - 0,008 = 0,$$

Que resuelta produce para α el valor: $\alpha = 0,28$, que expresado en tanto por ciento es: $\alpha = 28\%$.

b) De la relación entre las constantes de equilibrio, se obtiene el valor de K_p , sabiendo que Δn es la diferencia entre los moles de productos y reactivos, es decir, $\Delta n = 2 - 1 = 1$:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 0,008\text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot (0,082\text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 473\text{ K})^1 = 0,31\text{ atm}.$$

Resultado: a) $\alpha = 0,28 = 28\%$; b) $K_p = 0,31\text{ atm}$.

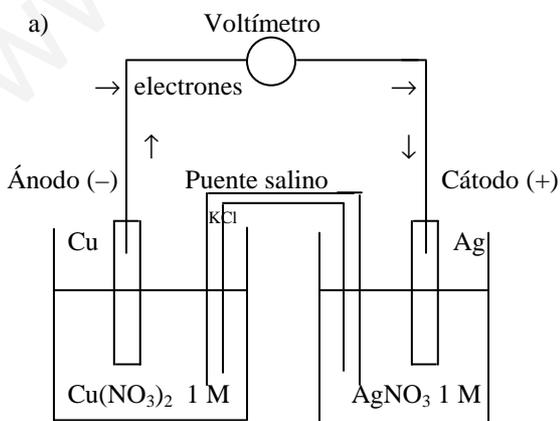
CUESTIÓN 2.- a) Representa gráficamente como construiría una pila cobre-plata, si dispones para ello de un hilo de plata, un hilo de cobre, disolución 1 M de nitrato de cobre (II) y disolución 1 M de nitrato de plata. Indica en el dibujo el sentido en que circulan los electrones. ¿Qué emplearía como puente salino?

b) Escribe ajustada la reacción que se produce, determina la fuerza electromotriz o potencial de la pila e indica cuál de los dos electrodos es el ánodo y cuál el cátodo.

c) De las cuatro especies siguientes: Cu^{2+} , Cu , Ag^+ y Ag , indica cuál es el reductor más fuerte y cuál el oxidante más fuerte.

DATOS: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80\text{ V}$.

Solución:



b) Las semirreacciones de oxido-reducción que se produce en los electrodos son:

Cátodo: semirreacción de reducción: $\text{Ag}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$;

Ánodo: semirreacción de oxidación: $\text{Cu} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$.

Multiplicando por 2 la semirreacción de reducción y sumándolas para eliminar los electrones compartidos, se obtiene la ecuación iónica ajustada:

$2 \text{Ag}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Ag}$;

$\text{Cu} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$.

$2 \text{Ag}^+ + \text{Cu} \rightarrow \text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$, cuyo potencial: $E^\circ_{\text{reac}} = E^\circ_{\text{cát}} - E^\circ_{\text{ánod}} = 0,8 - 0,52 = 0,28 \text{ V}$.

c) El metal Cu es el reductor más fuerte, y el catión Ag^+ el oxidante más fuerte.

CUESTIÓN 3.- Dada la siguiente ecuación de velocidad, $v = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}]^2$, correspondiente a la reacción química $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$, indica, razonadamente, si cada una de las siguientes proposiciones es verdadera o falsa:

a) La constante cinética se expresa en unidades de $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

b) Un aumento de la concentración de cualquiera de los reactivos, A o B, del mismo orden afecta por igual a la velocidad de la reacción.

c) En la ecuación de Arrhenius, la energía de activación no depende de la temperatura.

d) La velocidad de reacción no es constante mientras dura la reacción química.

e) Un aumento de la temperatura aumenta la velocidad de la reacción, pero no modifica la constante cinética.

Solución:

a) Falsa. Las unidades de $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, son en las que se expresa la velocidad de reacción.

b) Falsa. En ambos casos se produce un aumento de la velocidad de reacción, pero en el caso del reactivo B, que en la ecuación de velocidad se encuentra elevado al cuadrado, un aumento de la concentración, provoca un incremento mucho mayor que el que produciría el aumento de concentración del reactivo A.

c) Falsa. 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 se encuentran relacionadas. En efecto, si aumenta la temperatura o disminuye la energía de activación, 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, disminuye el valor de la potencia, el de k y, por tanto, el de la velocidad de reacción.

d) Verdadera. Al avanzar la reacción se van consumiendo los reactivos y, al disminuir sus concentraciones, se modifica también, disminuyendo su valor, la velocidad de reacción.

e) Falsa. Como se expuso en el apartado c), todo incremento de la temperatura hace que el valor de la constante $e^{\frac{-E_a}{RT}}$ incremente su valor, el de la constante k y el de la velocidad.

PROBLEMA 2.- a) Se prepara una disolución disolviendo 46 mg de ácido fórmico (ácido metanoico) en 100 mL de agua. Calcula el valor de su constante de acidez sabiendo que el pH de la disolución preparada es 2,92.

b) Se hacen reaccionar 10 mL de la disolución de ácido fórmico anterior con una disolución que contiene 4 mg de hidróxido de sodio en 10 mL de agua. Indica, razonadamente, como será el pH (ácido, básico o neutro) de la disolución resultante.

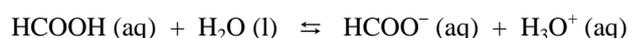
DATOS: $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{Na}) = 23 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

a) La concentración de la disolución ácida es: $M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,046 \text{ g}}{0,1 \text{ L}} = 0,01 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$.

La concentración de iones H_3O^+ y HCOO^- en el equilibrio de disociación son iguales y de valor: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCOO}^-] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,92} = 10^{0,08} \cdot 10^{-3} = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

La concentración de HCOOH en el equilibrio es la inicial menos la de H_3O^+ , es decir:



Concentración en el equilibrio: $0,01 - 0,00102$ $0,00102$ $0,00102$
 Sustituyendo estas concentraciones en la constante K_a del ácido fórmico y operando, se obtiene
 su valor: $K_a = \frac{[HCOO^-] \cdot [H_3O^+]}{[HCOOH]} = \frac{0,00102 \cdot 0,00102}{0,00898} = 1,16 \cdot 10^{-4}$.

b) Los moles de NaOH que se utiliza son: $n = \frac{0,004 \text{ g}}{40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0001$ moles

Los moles de ácido fórmico utilizados son: $n = M \cdot V = 0,01 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,010 \text{ L} = 10^{-4}$ moles.

La reacción de neutralización es: $HCOOH + NaOH \rightarrow NaHCOO + H_2O$, cuya estequiometría indica que 1 mol de ácido reacciona con 1 mol de base. Luego, como hay los mismos moles de base que de ácido, se deduce que el pH de la disolución será neutro.

Resultado: a) $K_a = 1,16 \cdot 10^{-4}$; b) pH = 7 = neutro.

PROBLEMA 3.- La solubilidad del hidróxido de hierro (II) en agua a 298 K es $7,38 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

a) Calcula el valor del producto de solubilidad de este compuesto en agua.

b) Indica si precipitará este hidróxido cuando se añadan 0,001 g de cloruro de hierro (II) a 1,00 L de una disolución de hidróxido de sodio 10^{-8} M .

DATOS: $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $A_r(\text{Fe}) = 55,85 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

a) El equilibrio de solubilidad en agua es: $\text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$, y si la solubilidad del hidróxido es $S = 7,38 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 7,38 \cdot 10^{-6} / 89,85 = 8,2 \cdot 10^{-8} \text{ M}$, y como de la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la sal en disolución es S moles $\cdot \text{L}^{-1}$, la solubilidad de los iones Fe^{2+} es S , y la de los iones OH^- es $2 \cdot S$, siendo el producto de solubilidad del compuesto: $K_{ps} = [\text{OH}^-]^2 \cdot [\text{Fe}^{2+}] = (2 \cdot S)^2 \cdot S = 4 \cdot S^3 = 4 \cdot (8,2 \cdot 10^{-8})^3 = 5,5 \cdot 10^{-22}$.

b) Tanto el cloruro de hierro (II) como el hidróxido de sodio se encuentran, en disolución acuosa, totalmente ionizados, por lo que, para conocer las concentraciones de los distintos iones en la disolución que se forma al mezclar ambas disoluciones, se determinan sus moles, se dividen por el volumen total de la nueva disolución y se halla el producto iónico, que se compara con el producto de solubilidad dado; si Q es menor o igual que K_s no se producirá precipitación y si es mayor sí.

Moles de NaOH: $n = M \cdot V = 10^{-8} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 1 \text{ L} = 10^{-8}$ moles de OH^- .

Moles de FeCl_2 : $n = 0,001 \text{ g} / 126,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 7,88 \cdot 10^{-6}$ moles de Fe^{2+} .

El equilibrio de ionización del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ es: $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^-$.

Las concentraciones de los iones OH^- y Fe^{2+} en la nueva disolución son:

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-8} \text{ moles}}{1 \text{ L}} = 10^{-8} \text{ M}; \quad [\text{Fe}^{2+}] = \frac{7,88 \cdot 10^{-6} \text{ moles}}{1 \text{ L}} = 7,88 \cdot 10^{-6} \text{ M}.$$

Sustituyendo las concentraciones en la expresión del producto iónico del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y operando: $Q = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 7,88 \cdot 10^{-6} \cdot (10^{-8})^2 = 7,88 \cdot 10^{-22}$ que es mayor que K_{ps} , lo que pone de manifiesto que se produce precipitación.

Resultado: a) $K_{ps} = 5,5 \cdot 10^{-22}$; b) Al ser $Q > K_{ps}$ se produce precipitación.

CUESTIÓN 6.- El yodato de sodio puede utilizarse para obtener yodo en un proceso en dos etapas en medio ácido:

1º) $\text{IO}_3^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{I}^- + \text{SO}_4^{2-}$;

2º) $\text{I}^- + \text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

a) Ajusta ambas reacciones mediante el método del ión-electrón.

b) Indica en la reacción [2º] cuál es el agente oxidante, el reductor, la especie que se oxida y la reducida.

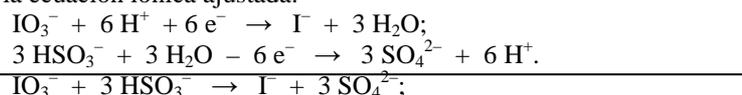
Solución:

a) las semirreacciones de oxido-reducción que se producen en cada una de las etapas son:

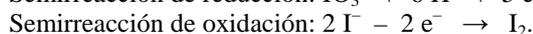
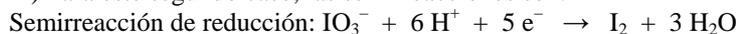
1º) Semirreacción de reducción: $\text{IO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{I}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$;

Semirreacción de oxidación: $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 3 \text{H}^+$.

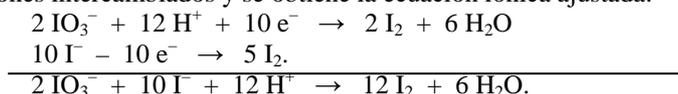
Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3 para igualar los electrones intercambiados, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



2º) Para este segundo caso, las semirreacciones son:



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 5 y la de reducción por 3, se igualan los electrones intercambiados y se obtiene la ecuación iónica ajustada:



b) En la segunda reacción, el agente oxidante es el que provoca la oxidación del otro, reduciéndose él; el IO_3^- es el agente oxidante y el I^- es el agente reductor por provocar la reducción del otro, oxidándose él; el I^- es el agente reductor.

CUESTIÓN 7.- a) Dado un compuesto orgánico no ramificado de fórmula $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$, representa la estructura y escribe el nombre de cada uno de sus isómeros estructurales.

b) Indica cuáles de ellos poseen isómeros geométricos y representa sus estructuras e indica que isómero es cada uno.

Solución:

a) La fórmula del compuesto es: $\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$; 1-clorobut-1-eno.
 $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$; 2-clorobut-1-eno.
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$; 3-clorobut-1-eno.
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$; 4-clorobut-1-eno.
 $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$; 1-clorobut-2-eno.
 $\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_3$; 2-clorobut-2-eno.

b) Poseen isomería aquellos compuestos cuyos carbonos unidos por un doble enlace, tienen sus dos

