

BLOQUE A.-

PROBLEMA 2.- En medio ácido, la reacción entre los iones permanganato, MnO_4^- , y los iones sulfito, SO_3^{2-} , produce iones Mn^{2+} e iones sulfato, SO_4^{2-} .

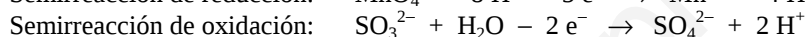
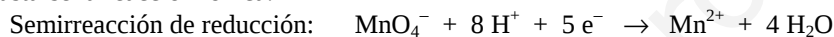
- Identifica la especie que se reduce y la que se oxida.
- Identifica la especie oxidante y la especie reductora.
- En el laboratorio se dispone de 150 mL de una disolución de SO_3^{2-} de concentración desconocida. Calcula la concentración de SO_3^{2-} en dicha disolución si para conseguir la transformación completa de los iones SO_3^{2-} en SO_4^{2-} fue necesario añadir 24,5 mL de una disolución 0,152 M de MnO_4^- .

Solución:

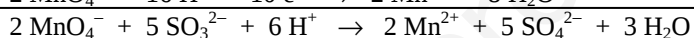
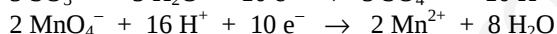
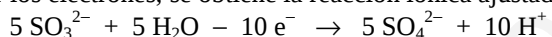
a) La especie que se reduce es el ión permanganato, pues el manganeso pasa de número de oxidación + 7 a +2, y la que se oxida es el ión sulfito al pasar el número de oxidación del azufre de + 4 a + 6.

b) Especie oxidante es la que provoca la oxidación de otra reduciéndose, y reductora la que reduce a otra oxidándose. En esta reacción los iones permanganato son la especie oxidante al oxidar a los iones sulfito, y los iones sulfito son la especie reductora al reducir a los iones permanganatos.

c) Para resolver este apartado es necesario conocer la estequiometría de la reacción, para lo cual, ha de ajustarse la reacción iónica.



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 5, la de reducción por 2 y sumándolas para eliminar los electrones, se obtiene la reacción iónica ajustada:



Al reaccionar 2 moles de iones permanganato con 5 moles de iones sulfito, calculando los moles de iones permanganatos en el volumen de disolución consumidos, se obtienen los moles de iones sulfitos disueltos en los 150 mL de disolución, y de aquí se determina la concentración de esta disolución.

Los moles de iones MnO_4^- son: $n = M \cdot V = 0,152 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,0245 \text{ L} = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$.

Los moles de iones SO_3^{2-} son: $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ moles } \text{MnO}_4^- \cdot \frac{5 \text{ moles } \text{SO}_3^{2-}}{2 \text{ moles } \text{MnO}_4^-} = 9,25 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$,

que al estar disueltos en un volumen de 150 mL, proporciona a la disolución una concentración:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{litro disolución}} = \frac{9,25 \cdot 10^{-3} \text{ moles } \text{SO}_3^{2-}}{0,150 \text{ L}} = 0,0617 \text{ M}.$$

Resultado: c) 0,0617 M.

BLOQUE B.-

PROBLEMA 1.- En el laboratorio se preparó una disolución de ácido yódico, HIO_3 , disolviendo 3,568 g de este ácido en 150 mL de agua. Teniendo en cuenta que el pH de la disolución resultante fue de 1,05, calcula:

- La constante de disociación, K_a , del ácido.
- El grado de disociación del ácido.
- Si, tras llegar al equilibrio, se añaden 1,256 g de HIO_3 , ¿cuál será el pH de la disolución que resulta?

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{I}) = 127 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

$$M(\text{HIO}_3) = 176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{a) La concentración inicial de la disolución es: } M = \frac{\frac{3,558 \text{ g}}{176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{0,150 \text{ L}} = 0,135 \text{ M}.$$

La concentración de iones H_3O^+ y IO_3^- en el equilibrio de disociación son iguales y de valor:

$$[\text{IO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1,05} = 10^{0,95} \cdot 10^{-2} = 8,91 \cdot 10^{-2} \text{ M}.$$

La concentración de HIO_3 en el equilibrio es la inicial menos la de H_3O^+ :

$[\text{HIO}_3] = 0,135 - 0,0891 = 0,0459 \text{ M}$. Sustituyendo estas concentraciones en la constante K_a del ácido yódico y operando:

$$K_a = \frac{[\text{IO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIO}_3]} = \frac{(8,91 \cdot 10^{-2})^2}{0,0459} = 1,73 \cdot 10^{-1}.$$

$$\text{b) } \alpha = \frac{8,91 \cdot 10^{-2}}{0,135} \cdot 100 = 66 \text{ \%}.$$

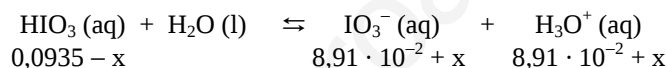
c) Al añadir ácido al equilibrio, éste se desplaza hacia la derecha, es decir, aumenta la ionización del ácido. Para poder determinar el nuevo pH de la disolución, hay que conocer la concentración de HIO_3 después de la adición.

La concentración de los 1,256 g disueltos en los 0,150 L de agua es:

$$M = \frac{\frac{1,256 \text{ g}}{176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{0,150 \text{ L}} = 0,0476 \text{ M}, \text{ que sumada a la que había en el equilibrio anterior da la concentración}$$

de la nueva disolución: $[\text{HIO}_3] = 0,0476 \text{ M} + 0,0459 \text{ M} = 0,0935 \text{ M}$.

Llamando "x" a la concentración de ácido que se disocia, las nuevas concentraciones de las especies iónicas en el nuevo equilibrio son:



y sustituyendo estos valores en la constante K_a del ácido:

$$K_a = \frac{[\text{IO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIO}_3]} \Rightarrow 0,173 = \frac{(8,91 \cdot 10^{-2} + x)^2}{0,0935 - x} \Rightarrow x^2 + 0,35 \cdot x - 0,0162 = 0, \text{ que resuelta da dos}$$

valores, uno negativo que se desprecia por carecer de sentido, y otro de valor $x = 0,022 \text{ M}$ que se toma como solución real.

La concentración de iones H_3O^+ en el nuevo equilibrio es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0891 + 0,022 \text{ M} = 0,11 \text{ M}$ y el pH de la disolución: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1,1 \cdot 10^{-1} = 1 - \log 1,1 = 1 - 0,041 = 0,959$.

Resultado: a) $1,71 \cdot 10^{-1}$; b) $\alpha = 66 \text{ \%}$; c) $\text{pH} = 0,959$.

BLOQUE C

CUESTIÓN 1.- a) Escribe las estructuras de Lewis para el BF_3 , NF_3 y F_2CO .

b) ¿Cuál será la geometría de estas moléculas?

c) ¿Qué enlaces de los que forma el flúor en las moléculas anteriores es más polar?

d) ¿Cuál o cuáles de estas moléculas son polares?

DATOS: Z (B) = 5; Z (C) = 6; Z (N) = 7; Z (O) = 8; Z (F) = 9.

Solución:

a) El enlace covalente entre dos átomos exige la compartición de uno o más pares de electrones desapareados, consiguiendo ambos átomos estructura de gas noble.

El nitrógeno tiene en su último nivel la estructura electrónica $2s^2 2p^3$ y el flúor $2s^2 2p^5$. Para escribir la estructura de Lewis del NF_3 se siguen los siguientes pasos:

1. Determinar los electrones de valencia de los cuatro átomos suponiéndoles estructura electrónica de gas noble; $n = 8 (\text{N}) + 3 \cdot 8 (\text{F}) = 32$ electrones:
2. Calcular los electrones de valencia de los cuatro átomos; $v = 5 (\text{N}) + 3 \cdot 7 (\text{F}) = 5 + 21 = 26 \text{ e}^-$:
3. Hallar los electrones de enlace; $c = n - v = 32 - 26 = 6$ electrones:
4. Calcular los electrones solitarios; $s = v - c = 26 - 6 = 20$ electrones.

La estructura de Lewis es:



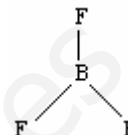
En la molécula BF_3 , la configuración electrónica de la capa de valencia del boro, átomo central, es $2s^2 2p^1$, promocionando un electrón desde el orbital $2s$ al $2p$ para adquirir covalencia 3 (3 electrones desapareados $2s^1 2p^2$); mientras que el flúor, con configuración electrónica en su última capa de valencia $2s^2 2p^5$ presenta covalencia 1 (1 electrón desapareado). La estructura de Lewis para la molécula, teniendo presente que en la molécula de BF_3 el átomo de B posee un octeto electrónico incompleto, 3 pares de electrones en vez de 4, es:



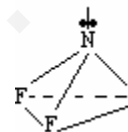
En la molécula F_2CO , el carbono se une por enlace covalente simple a los dos átomos de cloro, y por enlace covalente doble al oxígeno. Su estructura de Lewis es:



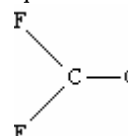
b) Según la teoría de orbitales híbridos, el átomo de boro en la molécula, BF_3 , emplea 3 orbitales híbridos sp^2 para unirse a los 3 átomos de flúor, y como esta hibridación dirige los orbitales híbridos hacia los vértices de un triángulo equilátero, donde se sitúan los pares de electrones compartidos, la geometría de la molécula es plana triangular con el átomo de B en el centro del triángulo.



Para la molécula NF_3 , en la que el átomo de nitrógeno emplea 4 orbitales híbridos sp^3 , dirigidos hacia los vértices de un tetraedro regular, la existencia de un par de electrones no compartidos sobre el N, distorsiona la estructura tetraédrica y la molécula adopta una geometría piramidal trigonal.



En la molécula F_2CO , el átomo de carbono utiliza 3 orbitales híbridos sp^2 para unirse mediante 3 enlaces covalentes tipo σ a los dos átomos de flúor y al oxígeno, y el electrón libre que aún le queda en un orbital atómico $2p$, lo utiliza en formar un enlace covalente, tipo π , al solapar, lateralmente, con un orbital atómico $2p$ del oxígeno, al que queda un electrón desapareado. Al igual que la molécula de BF_3 , con la misma hibridación, la geometría de esta molécula es plana triangular con el átomo de C en el centro del triángulo.



c) El más polar de los enlaces que forma el flúor es el de la molécula BF_3 , pues la diferencia de electronegatividad entre el flúor y el boro es la mayor.

d) La polaridad de una molécula viene dada por el valor, distinto de cero, del momento dipolar resultante de los momentos dipolares de los enlaces. Esto depende de la geometría de la molécula, y por ello, la molécula BF_3 con estructura geométrica simétrica, es apolar por ser cero la suma de los momentos dipolares de sus enlaces.

Por el contrario, las moléculas NF_3 y F_2CO , con geometrías piramidal con un par de electrones no compartidos sobre el átomo de nitrógeno, y plana triangular, presentan un momento dipolar resultante distinto de cero, siendo por ello moléculas polares. (En la molécula F_2CO , la polaridad del enlace $\text{F}-\text{C}$ es, debido a la mayor diferencia de electronegatividad entre los átomos $\text{F}-\text{C}$ que $\text{O}-\text{C}$, más intensa y, por ello, a pesar de ser la molécula plana triangular, el momento dipolar resultante es distinto de cero y la molécula es polar).

CUESTIÓN 4.- Se dispone en el laboratorio de disoluciones acuosas 0,1 M de las siguientes sustancias: NaNO_3 , H_2SO_4 , KOH , CH_3COOH y NH_4Cl . Responde razonadamente:

- Ordena las disoluciones por orden creciente de pH.
- Si se mezclan 50 mL de la disolución 0,1 M de CH_3COOH con 50 mL de disolución 0,1 M de KOH , indica si la disolución resultante será ácida, básica o neutra.

Solución:

El pH es un factor que mide la acidez o basicidad de una disolución. Si la disolución es muy ácida, la concentración de H_3O^+ es muy elevada y el correspondiente valor del pH es muy bajo, mientras que si la concentración de iones H_3O^+ es pequeña, el pH de la disolución es alto. Para disoluciones alcalinas o básicas, mientras más básica es la disolución mayor es su pH, y mientras menos básica más bajo es el pH. Luego, clasificar las disoluciones por la fortaleza de su carácter ácido o básico, es ordenarlas por el orden creciente de su pH.

a) De las disoluciones propuestas, la de H_2SO_4 es un ácido muy fuerte y la de CH_3COOH débil, por lo que el pH de la primera es más pequeño que el de la segunda. La de KOH es una base muy fuerte y su pH es muy elevado. Las disoluciones de NaNO_3 y NH_4Cl son sales totalmente ionizadas. La primera, no experimenta hidrólisis por ser sus iones, Na^+ y NO_3^- , ácido y base conjugados extremadamente débiles

de la base NaOH y ácido HNO₃, muy fuertes, siendo por ello la disolución neutra y su pH = 7, pues la concentración de iones H₃O⁺ es la procedente de la disociación del agua.

Por el contrario, el catión NH₄⁺ de la segunda, por ser ácido conjugado fuerte de la base débil NH₃, se hidroliza según el equilibrio $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$, proporcionando un incremento de la concentración de iones H₃O⁺ que da a la disolución carácter ácido, menos intenso que el de los ácidos antes citado.

De lo expuesto se deduce, que el orden creciente de pH de las disoluciones propuestas es:

pH (H₂SO₄) < pH (CH₃COOH) < pH (NH₄Cl) < pH (NaNO₃) < pH (KOH).

b) La reacción de neutralización $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{KOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOK}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$ se produce mol a mol, por lo que al consumirse el mismo volumen de ácido y base de igual concentración, se produce la neutralización completa, siendo la concentración del anión CH₃COO⁻ la mitad de la inicial, por encontrarse el mismo número de moles disueltos en el doble de volumen. En efecto, los moles de CH₃COOH empleados son: $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,005 \text{ moles}$, que son los moles que se emplean de KOH en la neutralización (misma concentración y mismo volumen).

Al mezclarse 50 mL de cada disolución el volumen total es 100 mL, y en este volumen es donde se encuentran disueltos los 0,005 moles de iones CH₃COO⁻ (la sal está totalmente disociada), por lo que

su concentración es: $M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,005 \text{ moles CH}_3\text{COO}^-}{0,1 \text{ L}} = 0,05 \text{ M}$, que es exactamente la mitad de

la del ácido empleado.

Por ser el anión CH₃COO⁻ la base conjugada fuerte del ácido débil CH₃COOH, se hidroliza según el equilibrio $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$, proporcionando un incremento de la concentración de iones OH⁻ que da a la disolución carácter básico.

CUESTIÓN 5.- Las fórmulas empíricas orgánicas siguientes: C₂H₆O, C₃H₆O y C₄H₁₀ corresponden en cada caso a dos compuestos orgánicos diferentes. Se desea saber:

- La fórmula desarrollada de cada uno de los compuestos.**
- A qué grupo funcional pertenece cada uno de ellos.**
- Nombra cada uno de los compuestos.**

Solución:

a) Las fórmulas desarrolladas de los compuestos de fórmula empírica C₂H₆O son: CH₃ – CH₂OH y CH₃ – O – CH₃.

Las de los compuestos de fórmula empírica C₃H₆O son: CH₃ – CO – CH₃ y CH₃ – CH₂ – CHO.

Las de los compuestos de fórmula C₄H₁₀ son: CH₃ – CH(CH₃) – CH₃ y CH₃ – CH₂ – CH₂ – CH₃.

b) El compuesto CH₃ – CH₂OH pertenece al grupo de los alcoholes y el CH₃ – O – CH₃ al de los éteres.

El compuesto CH₃ – CO – CH₃ pertenece al grupo de las cetonas y el CH₃ – CH₂ – CHO al de los aldehídos.

Los compuestos CH₃ – CH(CH₃) – CH₃ y CH₃ – CH₂ – CH₂ – CH₃ pertenecen al grupo de los hidrocarburos saturados.

c) CH₃ – CH₂OH etanol; CH₃ – O – CH₃ dimetiléter; CH₃ – CO – CH₃ propanona; CH₃ – CH₂ – CHO propanal; CH₃ – CH(CH₃) – CH₃ 2-metilpropano; CH₃ – CH₂ – CH₂ – CH₃ n-butano.