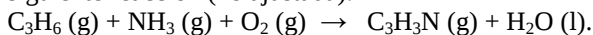


PROBLEMA 1.- El acrilonitrilo, C_3H_3N , se usa para fabricar un tipo de fibra sintética acrílica resistente a los agentes atmosféricos y a la luz solar. En el método de obtención más conocido para obtener el acrilonitrilo se hace pasar propileno, C_3H_6 , amoníaco, NH_3 , y aire junto con un catalizador en un reactor, según la siguiente reacción (no ajustada):

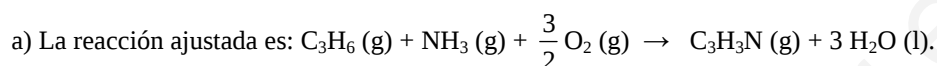


a) ¿Cuántos gramos de acrilonitrilo se pueden obtener a partir de 200 L de propileno, medidos a 1,2 atm de presión y 30 °C, y un exceso de NH_3 y O_2 si la reacción tiene un rendimiento del 93 %?

b) Calcula el volumen de aire, medido a 1 atm y 30 °C, necesario para que la experiencia anterior tenga lugar. Ten en cuenta que el aire contiene un 21 % (en volumen) de O_2 .

DATOS: $A_r(H) = 1$ u; $A_r(C) = 12$ u; $A_r(N) = 14$ u; $A_r(O) = 16$ u; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:



Los moles de propileno que se utilizan en la reacción son:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,2 \text{ atm} \cdot 200 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 303 \cdot K} = 9,66 \text{ moles, y como la estequiometría de la}$$

reacción indica que 1 mol de propileno produce 1 mol de acrilonitrilo, se deduce que son $9,66 \cdot \frac{93}{100} = 8,98$ moles los que se obtienen de acrilonitrilo, a los que corresponden la masa:

$$g(C_3H_3N) = 8,98 \text{ moles} \cdot \frac{53 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 8,35 \text{ g.}$$

b) La estequiometría de la ecuación indica que 1,5 moles de O_2 producen 1 mol de C_3H_3N , y si se han obtenido 8,35 moles de acrilonitrilo, de oxígeno se necesitarán $8,35 \cdot 1,5 = 12,5$ moles.

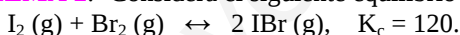
El volumen que corresponden a estos moles de O_2 en las condiciones expuestas es:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{12,5 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 303 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 310,575 \text{ L, que es el 21 \% del aire}$$

que se necesita, luego el volumen de aire a utilizar es: $V_{\text{aire}} = 310,575 \text{ L} \cdot \frac{100}{21} = 1.478,93 \text{ L.}$

Resultado: a) $g(C_3H_3N) = 8,35$ g; b) $V = 1.478,93$ L.

PROBLEMA 2.- Considera el siguiente equilibrio que tiene lugar a 150 °C:



a) En un recipiente de 5,0 L de capacidad, se disponen 0,0015 moles de I_2 y 0,0015 moles de Br_2 . Calcula la concentración de cada especie cuando se alcanza el equilibrio a 150 °C.

b) En otro experimento, se introducen $0,2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ de IBr en el mismo recipiente vacío. Calcula las concentraciones de todas las especies cuando se establezca un nuevo equilibrio a 150 °C.

Solución:

$$M(I_2) = 253,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad M(Br_2) = 159,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) Los moles al inicio y en el equilibrio, siendo “x” los moles de cada reactivo que reaccionan, son:

	$I_2(g)$	+	$Br_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2 IBr(g)$
Moles iniciales:	0,0015		0,0015		0
Moles en el equilibrio:	$0,0015 - x$		$0,0015 - x$		$2 \cdot x$

Las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio son:

$$[I_2] = [Br_2] = \frac{n \text{ moles}}{V \text{ litros}} = \frac{0,0015 - x \text{ moles}}{5 \text{ L}} M; \quad [IBr] = \frac{n \text{ moles}}{V \text{ litros}} = \frac{2 \cdot x \text{ moles}}{5 \text{ L}} M;$$

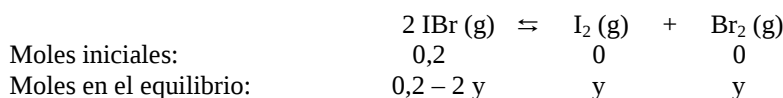
Sustituyendo estos valores en la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[IBr]^2}{[I_2] \cdot [Br_2]} \Rightarrow 120 = \frac{\left(\frac{2 \cdot x}{5}\right)^2}{\left(\frac{0,0015 - x}{5}\right)^2} = \frac{4 \cdot x^2}{(0,0015 - x)^2} \Rightarrow 116 \cdot x^2 - 0,36 \cdot x + 0,01792 = 0, \text{ que}$$

resuelta produce los valores: $x_1 = 0,00183$ moles que no es válida por ser un valor superior al introducido, y $x_2 = 0,00127$ moles que es la solución válida. Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[I_2] = [Br_2] = \frac{(0,0015 - 0,00127) \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}; \quad [IBr] = \frac{2 \cdot 0,00127 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 5,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

b) Llamando y a la concentración de IBr que se disocian, la concentración inicial y en el equilibrio de cada especie es:



y llevando estos valores a la constante de equilibrio K_c , preparando y resolviendo la ecuación de segundo grado que resulta, sale para y el valor:

$$K_c = \frac{[I_2] \cdot [Br_2]}{[IBr]^2} \Rightarrow 120 = \frac{y^2}{(0,2 - 2y)^2} \Rightarrow 479 \cdot y^2 - 96y + 4,8 = 0, \text{ que resuelta proporciona}$$

para y el valor: $y = 0,096 \text{ M}$.

La concentración de cada especie en el equilibrio es: $[IBr] = 0,2 - 0,096 = 0,104 \text{ M}$;

$[I_2] = [Br_2] = 0,096 \text{ M}$.

que proporciona el valor: $\alpha = 0,8635$, que expresado en tanto por ciento es: $\alpha = 86,35 \%$.

Resultado: a) $[I_2] = [Br_2] = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $[IBr] = 5,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; b) $[IBr] = 0,104 \text{ M}$; $[I_2] = [Br_2] = 0,096 \text{ M}$

PROBLEMA 3.- Cierta vinagre comercial tiene un 6 % en masa de ácido acético, CH_3COOH .

a) Calcula el pH de este vinagre, sabiendo que su densidad es de $1,05 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

b) Determina la cantidad (en gramos) de este vinagre que debe diluirse en agua para preparar 650 mL de disolución de pH 3,5.

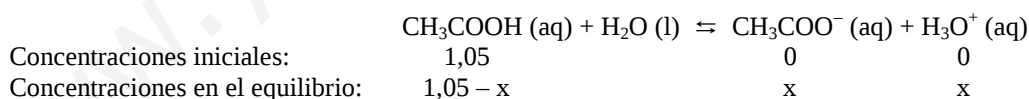
DATOS: $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

a) La concentración molar de 1 L de la disolución comercial del vinagre es:

$$1,05 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{6 \text{ g CH}_3\text{COOH}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{COOH}}{60 \text{ g CH}_3\text{COOH}} = 1,05 \text{ M}.$$

Llamando x a la concentración de ácido que se disocia, la concentración de las distintas especies al inicio y en el equilibrio es:



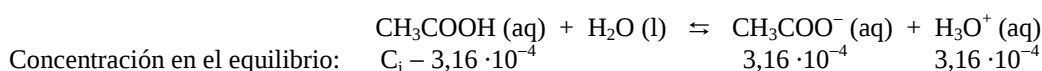
Sustituyendo estas concentraciones en la constante de acidez del ácido, despreciando x en el denominador y operando, se obtiene el valor de x:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{1,05 - x} \Rightarrow x^2 + 1,8 \cdot 10^{-5} x - 1,89 \cdot 10^{-5} = 0 :$$

$x = 4,35 \cdot 10^{-3}$, que es la concentración de los iones oxonios en la disolución, siendo el pH de la misma: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 4,35 \cdot 10^{-3} = 3 - 0,64 = 3,36$.

b) Si el pH de la nueva disolución ha de ser 3,5, ello indica que la concentración de iones oxonios en la disolución ha de ser $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,5} = 10^{0,5} \cdot 10^{-4} = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Llamando C_i a la concentración inicial del ácido, la concentración de las distintas especies en el equilibrio es:



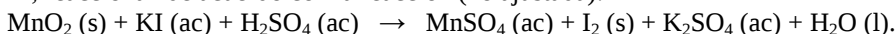
que llevadas a la constante ácida, K_a , del ácido acético y operando, sale para C_i el valor:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(3,16 \cdot 10^{-4})^2}{C_i - 3,16 \cdot 10^{-4}} \Rightarrow C_i = \frac{(3,16 \cdot 10^{-4})^2 + 1,8 \cdot 3,16 \cdot 10^{-9}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,86 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

Los moles de ácido acético en los 0,650 L de disolución son: $n = M \cdot V = 5,86 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,650 \text{ L} = 0,0038 \text{ moles}$, a los que corresponde una masa: $0,0038 \text{ moles} \cdot \frac{60 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,228 \text{ g}$

Resultado: a) pH = 3,36; b) masa = 0,228 g.

PROBLEMA 4.- En presencia de ácido sulfúrico, H_2SO_4 , el dióxido de manganeso, MnO_2 y el yoduro de potasio, KI, reaccionan de acuerdo con la reacción (no ajustada):

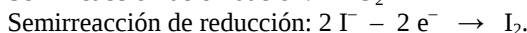
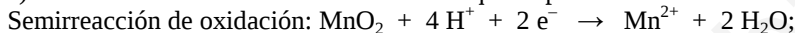


a) Escribe la semirreacción de oxidación y la de reducción. Ajusta la reacción química en forma molecular.

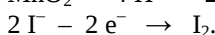
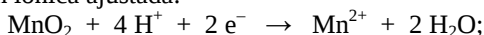
b) Si se añaden 1,565 g de $MnO_2(s)$ a 250 mL de una disolución 0,1 M de KI, conteniendo un exceso de H_2SO_4 , calcula la cantidad de yodo, I_2 , que se obtiene (en gramos).

DATOS: $A_r(H) = 1 \text{ u}$; $A_r(O) = 16 \text{ u}$; $A_r(S) = 32 \text{ u}$; $A_r(K) = 39,1 \text{ u}$; $A_r(Mn) = 54,9 \text{ u}$; $A_r(I) = 126,9 \text{ u}$.

a) Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:



Sumando ambas semirreacciones para eliminar los electrones intercambiados, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



$MnO_2 + 2 I^- + 4 H^+ \rightarrow Mn^{2+} + I_2 + 2 H_2O$, y llevando estos coeficientes, teniendo presente que los 4 H^+ pertenecen al ácido sulfúrico, se tiene la ecuación molecular ajustada:



b) La estequiometría de la reacción indica que 1 mol de óxido de manganeso reacciona con 2 moles de yoduro de potasio, y produce 1 mol de yodo.

Determinando los moles de óxido de manganeso y de yoduro que se utilizan, se determinan los moles de yodo que se obtienen y de ellos los gramos.

$$\text{Moles de } MnO_2: n(MnO_2) = 1,565 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{87 \text{ g}} = 0,018 \text{ moles } MnO_2.$$

$$\text{Moles de KI: } n(KI) = M \cdot V = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot 0,25 \text{ L} = 0,025 \text{ moles KI.}$$

Como es el KI el reactivo limitante, se encuentra en menor cantidad de la necesaria, los moles que se obtienen de yodo son: $0,025 \text{ moles KI} \cdot \frac{1 \text{ mol } I_2}{2 \text{ moles KI}} = 0,0125 \text{ moles } I_2$, a los que corresponden

$$\text{la masa: } 0,0125 \text{ moles } I_2 \cdot \frac{254 \text{ g } I_2}{1 \text{ mol } I_2} = 3,175 \text{ g } I_2.$$

Resultado: b) masa = 3,175 g I_2 .

CUESTIÓN 1.- Considera los elementos con número atómico A = 9, B = 11, C = 15 y D = 17. Responde las siguientes cuestiones:

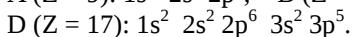
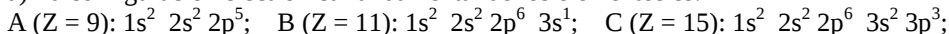
a) Escribe la configuración electrónica de cada uno de los elementos propuestos en su estado fundamental e indica el ión más estable que formará cada uno de ellos.

b) Define energía de ionización y ordena razonadamente los elementos en función de su primera energía de ionización.

c) Propón un compuesto iónico y otro molecular formado por el elemento A combinado con cualquier otro de los propuestos.

Solución:

a) La configuración electrónica fundamental de los elementos es:



El ión más estable que cada elemento puede formar depende de su configuración electrónica fundamental. El elemento puede ganar electrones para adquirir la configuración electrónica estable de gas noble y formar un anión, o puede perder electrones para conseguir el mismo resultado y formar un catión.

El elemento A gana un electrón y forma el anión A^- ; El elemento B pierde el electrón de su capa de valencia y forma el catión B^+ ; El elemento C gana 3 electrones en su capa para completar el orbital 3p de su capa de valencia y forma el anión C^{3-} ; El elemento D completa su capa de valencia aceptando un electrón en el orbital 3p y formar el anión D^- .

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

c) El compuesto iónico es el que forma el elemento A, halógeno, con el elemento B, alcalino, siendo su fórmula BA. Un compuesto molecular lo forma el A con el C, siendo la fórmula del compuesto CA_3

CUESTIÓN 4.- Razona si son verdaderas o falsas, las afirmaciones siguientes:

a) Según la teoría ácido-base de Brönsted-Lowry, para que un ácido pueda ceder protones no es necesaria la presencia de una base capaz de aceptarlos.

b) La base conjugada del HCO_3^- es el CO_3^{2-} .

c) El pH de una disolución de cianuro de potasio, KCN, es ácido.

d) El pH de la disolución que se obtiene cuando se mezclan 50 mL de una disolución de HNO_3 0,1 M con 50 mL de una disolución de NaOH 0,1 M, es básico.

DATO: $K_a(HCN) = 4 \cdot 10^{-10}$.

Solución:

a) Falsa, si la definición de ácido es la de una sustancia capaz de ceder protones, si no hay presente una base para aceptarlo, el ácido se ve imposibilitado para ceder protones.

b) Verdadera. La sustancia HCO_3^- es un anfótero, sustancia que puede actuar como ácido o como base, luego si puede ser un ácido, la especie que aparece después de la cesión del protón, el CO_3^{2-} , es su base conjugada. La ecuación que lo demuestra es:

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+$$

ácido₁ base₂ base₁ ácido₂

c) Falsa. El cianuro es una sal que en disolución se encuentra totalmente ionizada en sus iones K^+ y CN^- . El catión K^+ es el ácido conjugado extremadamente débil de la base fuerte KOH, y no sufre hidrólisis en disolución, mientras que el anión CN^- es la base conjugada relativamente fuerte del ácido débil HCN, y si sufre hidrólisis en disolución. La reacción que se produce es:

$CN^- + H_2O \rightarrow HCN + OH^-$, y es la producción de iones hidróxidos, en la reacción de hidrólisis, los responsables del carácter básico de la disolución. El pH de la disolución es superior a 7.

d) Falsa. Se hacen reaccionar un ácido y una base fuerte, produciéndose una reacción de neutralización, y si en ambas sustancias hay el mismo número de moles, la reacción es completa, y si no es así, es decir, hay un mayor número de moles de una de las sustancias con respecto a la otra, el pH dependerá de la sustancia en exceso.

Moles de ácido: $n(HNO_3) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,005 \text{ moles}$;

Moles de ácido: $n(NaOH) = M' \cdot V' = 0,1 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,005 \text{ moles}$;

La reacción de neutralización es: $HNO_3 + NaOH \rightarrow NaNO_3 + H_2O$, y por ser los iones Na^+ y NO_3^- el ácido y la base conjugados extremadamente débiles de los correspondientes base, NaOH, y ácido, HNO_3 , muy fuertes, no sufren hidrólisis, por lo que la reacción es completa y al no tener ni iones hidróxidos ni iones oxonios, la disolución es neutra.

CUESTIÓN 5.- Para la siguiente reacción en fase gaseosa: $A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g) + D(g)$.

La ecuación de velocidad es $v = k \cdot [A]^2$. Razona si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.

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

b) Las unidades de k son $L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$.

c) Una vez iniciada la reacción, la velocidad de reacción es constante si la temperatura no varía.

d) Al duplicar la concentración de A, a temperatura constante, el valor de la constante de velocidad se cuadruplica.

Solución:

a) Falsa. La velocidad de desaparición de un reactivo es la disminución de su concentración por unidad de tiempo y coeficiente estequiométrico, es decir, en la reacción $A + B \rightarrow 2C + D$, la velocidad de desaparición de A y B son: $v_A = -\frac{\Delta[A]}{1 \cdot \Delta t}$ y $v_B = -\frac{\Delta[B]}{1 \cdot \Delta t}$, lo que pone de manifiesto la falsedad de la afirmación, pues de lo expuesto se comprueba que la desaparición de los reactivos A y B es la misma con respecto al tiempo.

b) Falsa. Se despeja la constante k de la expresión de velocidad, se sustituye unidades y se opera, quedando para k las unidades: $k = \frac{v}{[A]^2} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

c) Verdadera. La constante k es directamente proporcional a la temperatura absoluta como se aprecia en la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$. Si aumenta T se incrementa el exponente $\frac{-E_a}{R \cdot T}$, se

incrementa la potencia $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ y, por consiguiente aumenta el valor de k. Si disminuye T, disminuye el exponente, la potencia y, por ello, el valor de k. Luego, k es totalmente dependiente de la temperatura, y si no modifica su valor con la temperatura, la velocidad también se mantiene constante.

d) Falsa. En el apartado anterior se pone de manifiesto que la constante de velocidad depende de la energía de activación y de la temperatura, por lo que el duplicar la concentración del reactivo A, no se cuadruplica el valor de la constante de velocidad.