

PROBLEMA 1.- La alicina es un compuesto orgánico que le da olor al ajo. El análisis químico de la alicina mostró la siguiente composición centesimal en masa: 44,4 % de C, 39,5 % de S, 9,86 % de O y 6,21 % de H. Se sabe que su masa molar está entre 160 y 165 g.

a) Determina su fórmula empírica y molecular.

b) Los ajos tienen, aproximadamente, un 0,23 % en masa de alicina. Si un diente de ajo pesa 12 g, ¿cuántos gramos de azufre provienen de la alicina?

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{S}) = 32 \text{ u}$.

Solución:

a) La composición centesimal indica que de 100 g de alicina, 44,4 g son de C, 39,5 g son de S, 9,86 g son de O y 6,21 g son de H, por lo que determinando los moles de cada uno de los elementos puede obtenerse, si son números enteros, los subíndices de los elementos en el compuesto:

$$n(\text{C}) = 44,4 \text{ g C} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} = 3,7 \text{ moles C}; \quad n(\text{S}) = 39,5 \text{ g S} \cdot \frac{1 \text{ mol S}}{32 \text{ g S}} = 1,23 \text{ moles S};$$

$$n(\text{O}) = 9,86 \text{ g O} \cdot \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} = 0,62 \text{ moles O}; \quad n(\text{H}) = 6,21 \text{ g H} \cdot \frac{1 \text{ mol H}}{1 \text{ g H}} = 6,21 \text{ moles H, y, por no ser}$$

números enteros, no pueden ser los subíndices de los elementos en el compuesto, por lo que hay que, dividirlos por el menor de ellos para intentar transformarlos en enteros: $\frac{0,62}{0,62} = 1 \text{ O}; \quad \frac{1,23}{0,62} \cong 2 \text{ S};$

$\frac{3,7}{0,62} \cong 6 \text{ C}; \quad \frac{6,21}{0,62} \cong 10 \text{ H}$, y conseguida la transformación de los moles en números enteros, estos son los subíndices de los elementos en el compuesto, por lo que la fórmula empírica del compuesto es: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}$.

La fórmula molecular del compuesto orgánico contiene n veces a la empírica $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O})_n$, y su masa molar es n veces mayor, es decir: $M[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O})_n] = n \cdot M(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O})$.

Como la masa molar de la fórmula empírica es $M(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}) = 162 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, y la de la fórmula molecular es $M[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O})_n] = 162 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, el valor de n se obtiene a partir de la relación anterior despejando n , sustituyendo las variables por sus valores y operando:

$$M[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O})_n] = n \cdot M(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}) \Rightarrow n = \frac{M[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O})_n]}{M(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O})} = \frac{162 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{162 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1. \text{ Luego, la}$$

fórmula molecular del compuesto es, por tanto, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}$.

b) Un ajo tiene de alicina: $12 \text{ g} \cdot 0,0023 = 0,0267 \text{ g}$ de alicina, luego, los gramos de azufre, S, que provienen de la alicina son: $0,0267 \text{ g} \cdot \frac{64 \text{ g S}}{162 \text{ g alicina}} = 0,011 \text{ g de S}$.

Resultado: a) empírica: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}$; molecular: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}$; b) 0,11 g S.

PROBLEMA 2.- En el laboratorio, se puede obtener sulfato de sodio, Na_2SO_4 , haciendo reaccionar hidróxido de sodio, NaOH, con ácido sulfúrico, H_2SO_4 , de acuerdo con la reacción sin ajustar:



Si se mezcla la disolución A (120 mL conteniendo NaOH en concentración 0,05 M con la disolución B (50 mL de H_2SO_4 de concentración 0,12 M, calcula:

a) El pH de la disolución resultante, una vez se complete la reacción entre NaOH y H_2SO_4 .

b) La concentración de Na_2SO_4 en la disolución final ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) y la cantidad (en gramos) obtenida de este compuesto como consecuencia de la reacción.

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{Na}) = 23 \text{ u}$; $A_r(\text{S}) = 32 \text{ u}$.

Solución:

a) La reacción de neutralización ajustada es:

$2 \text{ NaOH(ac)} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + 2 \text{ H}_2\text{O(l)}$, en la que su estequiometría indica que 2 moles de base reaccionan con 1 mol de ácido.

Para determinar si la reacción es completa o hay algún reactivo en exceso, se calculan los moles de cada uno de ellos en la reacción:

$$\text{Moles de NaOH: } n = M \cdot V = 0,05 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,12 \text{ L} = 0,006 \text{ moles};$$

$$\text{Moles de H}_2\text{SO}_4: n' = M' \cdot V' = 0,12 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = 0,006 \text{ moles}.$$

Al utilizarse los mismos moles de ácido que de base, de la estequiometría de la reacción se deduce que el reactivo limitante, el que reacciona totalmente, es el NaOH, pues necesitaría sólo 0,003

moles de H_2SO_4 para reaccionar totalmente, luego hay un exceso de 0,003 moles de H_2SO_4 disueltos en un volumen total de disolución de 170 mL, siendo su concentración molar:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{Litros}} = \frac{0,003 \text{ moles}}{0,17 \text{ L}} = 0,018 \text{ M, que es la concentración de los iones oxonios en la}$$

disolución (el ácido es muy fuerte y se encuentra totalmente ionizado), por lo que el pH de la disolución es: $pH = -\log [H_3O^+] = -\log 0,018 = 1,74$.

b) Los moles de Na_2SO_4 son los mismos que de H_2SO_4 han reaccionado, pues la estequiometría de la reacción indica que 2 moles de NaOH producen 1 mol de Na_2SO_4 , luego, $[Na_2SO_4] = [H_2SO_4]$ en la disolución, es decir, $[Na_2SO_4] = 0,018 \text{ M}$.

Como los moles de Na_2SO_4 producidos en la reacción son 0,003, la masa que les corresponden son: $\text{masa} = 0,003 \text{ moles } Na_2SO_4 \cdot \frac{142 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,426 \text{ g de } Na_2SO_4$.

Resultado: a) pH = 1,74; b) $[Na_2SO_4] = 0,018 \text{ M}$; 0,426 g Na_2SO_4 .

PROBLEMA 3.- En un recipiente de 1 L de capacidad, en el que se ha hecho vacío, se introducen 0,92 g de N_2O_4 (g) y 0,23 g de NO_2 (g). El recipiente se calienta a 100 °C, produciéndose la disociación del N_2O_4 para dar NO_2 de acuerdo al equilibrio siguiente: $N_2O_4 (g) \rightleftharpoons 2 NO_2 (g)$

Cuando se alcanza el equilibrio a 100 °C, la presión total del sistema es de 0,724 atm.

a) Determina el valor de las constantes de equilibrio, K_p y K_c .

b) Calcula la presión en el recipiente en el equilibrio si inicialmente sólo se hubieran introducido 0,92 g de N_2O_4 .

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

Solución:

a) Los moles de N_2O_4 y de NO_2 que se introducen en el reactor son:

$$n = \frac{0,92 \text{ g}}{92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,01 \text{ moles}; \quad n' = \frac{0,23 \text{ g}}{46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,005 \text{ moles};$$

Siendo "x" los moles de N_2O_4 que se disocian, los moles al inicio y en el equilibrio son:



Los moles totales en el equilibrio son: $n_t = 0,01 - x + 0,01 + 2 \cdot x = 0,02 + x$.

Despejando de la ecuación de estado de los gases ideales los moles, sustituyendo valores y operando se tiene para x el valor:

$$n_t = 0,02 + x = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \Rightarrow x = \frac{0,724 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 373 \text{ K}} - 0,02 = 0,0236 - 0,02 = 0,0037 \text{ moles.}$$

La concentración de las dos sustancias en el equilibrio es:

$$[N_2O_4] = \frac{(0,01 - 0,0037) \text{ moles}}{1 \text{ L}} = 0,0063 \text{ M}; \quad [NO_2] = \frac{2 \cdot (0,005 + 0,0037) \text{ moles}}{1 \text{ L}} = 0,0174 \text{ M.}$$

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

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{0,0174^2}{0,0063} = 0,048.$$

De la relación entre K_p y K_c , siendo $\Delta n = 2 - 1 = 1$, se determina el valor de K_p :

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 0,048 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 373 \text{ K})^1 = 1,47.$$

b) Siendo "x" los moles de N_2O_4 que se disocian, los moles al inicio y en el equilibrio son:



La concentración en el equilibrio de ambas especies es: $[N_2O_4] = (0,01 - x) \text{ M}$; $[NO_2] = 2 \cdot x \text{ M}$, que llevadas a la constante de equilibrio y operando se tiene:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} \Rightarrow 0,048 = \frac{(2 \cdot x)^2}{0,01 - x} \Rightarrow 4 \cdot x^2 + 0,048 \cdot x - 0,00048 = 0, \text{ que resuelta da}$$

para x el valor $x = 0,0065 \text{ moles}$.

a) Verdadera. La reacción de combustión es endotérmica, y si se le suministra calor con un aumento de temperatura, ese calor es absorbido por el sistema desplazando el equilibrio en el sentido endotérmico, hacia la derecha, favoreciendo la producción de NO_2 .

b) Verdadera. Una disminución del volumen a temperatura constante, hace que el sistema reaccione desplazando el equilibrio en el sentido en el que aparece una menor cantidad de materia, un menor número de moles, hacia la derecha, favoreciendo la producción de productos.

c) Verdadera. Al añadir NH_3 aumenta su concentración y el sistema responde haciendo que reaccionen los reactivos, el NH_3 y el O_2 , para formar más productos, es decir, el equilibrio se desplaza hacia la derecha favoreciendo la formación de NO_2 .

d) Falsa. El empleo de catalizadores se realiza para incrementar la velocidad de las reacciones, no influyendo para nada en el desplazamiento del equilibrio en ninguno de los dos sentidos, izquierda o derecha, por lo que no favorece la producción de productos de reacción.

CUESTIÓN 4.- A partir de los datos de potenciales de reducción estándar que se adjuntan, indica razonadamente si los siguientes enunciados son verdaderos o falsos.

a) Una disolución de HCl 1 M es capaz de disolver una barra de níquel metálico.

b) El níquel metálico puede oxidar al estaño metálico.

c) Se puede obtener plata metálica sumergiendo un hilo de cobre en una disolución de nitrato de plata 1 M.

d) No puede almacenarse una disolución de sulfato de cobre 1 M en un recipiente de estaño metálico.

DATOS: Potenciales estándar de reducción, E° (V): $\text{Ag}^+(\text{ac})/\text{Ag}(\text{s}) = +0,80$; $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})/\text{Cu}(\text{s}) = +0,34$; $\text{H}^+(\text{ac})/\text{H}_2(\text{g}) = 0$; $\text{Sn}^{2+}(\text{ac})/\text{Sn}(\text{s}) = -0,14$; $\text{Ni}^{2+}(\text{ac})/\text{Ni}(\text{s}) = -0,26$.

Solución:

Para responder a los enunciados que se exponen, hay que hacer referencia a las semirreacciones de oxido-reducción que se produce en cada uno de ellos.

a) Verdadero. Las semirreacciones en este enunciado son la de reducción del protón H^+ y la de oxidación del metal níquel.

Semirreacción de reducción: $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ $E^\circ = 0,00 \text{ V}$;

Semirreacción de oxidación: $\text{Ni} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ $E^\circ = +0,26 \text{ V}$ (positivo; no es reducción)

Sumando ambas semirreacciones para eliminar los electrones se obtiene la reacción iónica global y el potencial de la misma:

Semirreacción de reducción: $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ $E^\circ = 0,00 \text{ V}$;

Semirreacción de oxidación: $\text{Ni} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ $E^\circ = +0,26 \text{ V}$ (positivo; no es reducción)

$2 \text{H}^+ + \text{Ni} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Ni}^{2+}$ $E_r^\circ = 0,26 \text{ V}$, que al ser positivo indica que el HCl disuelve a una barra de Ni metálico.

b) Falso. Dos metales al ponerlos en contacto se mezclan, pero no se produce reacción alguna entre ellos. Si uno de ellos fuese un catión, si se podría determinar, como en el apartado anterior, si se produce o no oxidación del otro metal.

c) Verdadero. Al sumergir el hilo de cobre en una disolución de nitrato de plata, se producirá plata metálica si el cobre se oxida a catión Cu^{2+} . Procediendo como en el apartado a), se tiene:

Semirreacción de reducción: $\text{Ag}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ $E^\circ = 0,80 \text{ V}$;

Semirreacción de oxidación: $\text{Cu} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ $E^\circ = -0,34 \text{ V}$ (negativo; no es reducción)

Multiplicando la semirreacción de reducción por 2 y sumando para eliminar los electrones, se tiene la ecuación iónica global y el potencial de la reacción:

Semirreacción de reducción: $2 \text{Ag}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Ag}$ $E^\circ = 0,80 \text{ V}$;

Semirreacción de oxidación: $\text{Cu} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ $E^\circ = -0,34 \text{ V}$ (negativo; no es reducción)

$2 \text{Ag}^+ + \text{Cu} \rightarrow 2 \text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$ $E_r^\circ = 0,46 \text{ V}$, y esta positividad del potencial indica que el hilo de cobre oxida al catión plata a plata metálica.

d) Falso. Con las semirreacciones correspondientes se determina si puede o no almacenarse una disolución de sulfato de cobre en un recipiente de estaño metálico.

Semirreacción de oxidación: $\text{Sn} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ $E^\circ = 0,14 \text{ V}$ (E° positivo; no es reducción)

Semirreacción de reducción: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ $E^\circ = 0,34 \text{ V}$.

Sumando ambas semirreacciones, con sus potenciales, para eliminar los electrones, se obtiene la reacción iónica ajustada con su potencial de reducción:

Semirreacción de oxidación: $\text{Sn} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ $E^\circ = 0,14 \text{ V}$ (E° positivo; no es reducción)

Semirreacción de reducción: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ $E^\circ = 0,34 \text{ V}$.

$\text{Sn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{Cu}$ $E_r^\circ = 0,44 \text{ V}$, que por ser positivo indica que puede almacenarse la disolución de sulfato de cobre en un recipiente metálico de estaño.

CUESTIÓN 5.- a) La descomposición del pentóxido de dinitrógeno, $2 \text{N}_2\text{O}_5 (\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$ sigue la ecuación de velocidad $v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$. Responde a las siguientes cuestiones:

a1) Compara la velocidad de aparición de NO_2 con la de aparición de O_2 .

a2) Indica el orden de reacción total y el orden de reacción respecto del N_2O_5 .

a3) Indica las unidades de la velocidad de reacción y de la constante de velocidad.

a4) Discute si la constante de velocidad depende de la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción.

b) Nombra los compuestos siguientes:

b1) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; b2) PCl_3 ; b3) NaClO_3 ; b4) $\text{Co}(\text{OH})_2$; b5) FePO_4 .

Solución:

a1) La velocidad de aparición del NO_2 respecto al tiempo es: $v = \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{4 \cdot \Delta t}$, mientras que la de aparición del O_2 es: $v = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$, comprobándose que ésta es 4 veces superior a la primera.

a2) El orden de reacción total es la suma de los exponentes a los que están elevadas las concentraciones de los reactivos en la ecuación de velocidad. En este caso en el que sólo aparece una concentración en la expresión de la velocidad, el orden total coincide con el orden de reacción respecto del N_2O_5 , 1.

a3) Las unidades de la velocidad de reacción son $\text{moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, mientras que las de la constante de velocidad se obtiene despejando la constante de la ecuación, sustituyendo las variables por sus unidades y operando: $k = \frac{v}{[\text{A}]} = \frac{\text{moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{moles} \cdot \text{L}^{-1}} = \text{s}^{-1}$.

a4) La ecuación de Arrhenius relaciona la constante de velocidad, k, con la temperatura. Esta ecuación es $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, y si se aumenta la temperatura se incrementa el exponente $\frac{-E_a}{R \cdot T}$, aumenta la

potencia $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ y en consecuencia experimenta un aumento la constante de velocidad k.

b) b1) Dicromato de potasio; b2) tricloruro de fósforo; b3) clorato sódico; b4) Hidróxido de cobalto (II); b5) Fosfato de hierro (III).