

BLOQUE A

PROBLEMA 2.- El ácido acético (CH₃COOH) se obtiene industrialmente por reacción del metanol (CH₃OH) con monóxido de carbono.

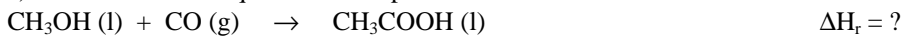
- Razona si la reacción es exotérmica o endotérmica.
- Calcula la cantidad de energía intercambiada al hacer reaccionar 50 kg de metanol con 30 kg de monóxido de carbono, siendo el rendimiento de la reacción del 80 %.

DATOS: $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) = -238 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) = -485 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $\Delta H_f^\circ(\text{CO}) = -110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

$$M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M(\text{CO}) = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) La ecuación termoquímica correspondiente a la reacción es:



La reacción será exotérmica si la variación de entalpía es menor que cero, y endotérmica si dicha variación de entalpía es positiva. La variación entálpica de la reacción es:

$$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) - [\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) + \Delta H_f^\circ(\text{CO})] \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \Delta H_r^\circ = -485 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-238 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -137 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

que por estar precedida del signo menos indica que la reacción es exotérmica.

b) Se comprueba primero el reactivo limitante, el que se encuentra por defecto según la relación estequiométrica de la reacción, para a partir de aquí, calcular la energía que se intercambia.

$$\text{Moles de CH}_3\text{OH: } n = \frac{\text{gramos}}{M(\text{CH}_3\text{OH})} = \frac{50000 \text{ g}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1562,5 \text{ moles};$$

$$\text{Moles CO: } n = \frac{\text{gramos}}{M(\text{CH}_3\text{OH})} = \frac{30000 \text{ g}}{28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1071,43 \text{ moles}.$$

Como la reacción transcurre mol a mol, el reactivo limitante es el CO, por lo que de CH₃OH sólo reaccionan los mismos moles que hay de CO, es decir, 1071,43 moles, que multiplicados por la relación molar ΔH_r -CH₃OH y por el rendimiento de la reacción, proporciona el calor intercambiado:

$$1071,43 \text{ moles CH}_3\text{OH} \cdot \frac{-137 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}} \cdot \frac{80}{100} = -117.428,73 \text{ kJ}. \text{ El calor es desprendido.}$$

Resultado: a) $\Delta H_r = -137 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (exotérmica); b) $-117.428,73 \text{ kJ}$.

BLOQUE B

PROBLEMA 1.- El CO₂ reacciona rápidamente con el H₂S a altas temperaturas, según la siguiente reacción:

CO₂(g) + H₂S(g) ⇌ COS(g) + H₂O(g). En una experiencia se colocaron 4,4 g de CO₂ en una vasija de 2,5 L, a 337 °C, y una cantidad suficiente de H₂S para que la presión total fuese de 10 atm una vez alcanzado el equilibrio. En la mezcla que se obtiene una vez alcanzado el equilibrio existen 0,01 moles de agua. Determina:

- El número de moles de cada una de las especies en el equilibrio.
- El valor de K_c.
- El valor de K_p.

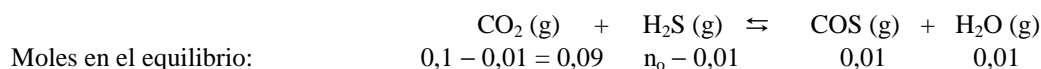
DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{S}) = 32 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ at} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

$$M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{a) Los moles de CO}_2 \text{ que se introducen en el reactor son: } 4,4 \text{ g CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} = 0,1 \text{ moles}.$$

Como la reacción transcurre mol a mol y en el equilibrio aparecen 0,01 moles de H₂O, de COS también hay 0,01 moles, de CO₂ y H₂S han reaccionado 0,01 moles, y si son n₀ los moles de H₂S que se pusieron, los moles de cada especie en el equilibrio son:



Moles en el equilibrio: $0,1 - 0,01 = 0,09$ $n_o - 0,01$ $0,01$ $0,01$

Los moles totales en el equilibrio son: $n_t = 0,09 + n_o - 0,01 + 0,01 + 0,01 = 0,1 + n_o$.

Llevando estos moles a la ecuación de estado de los gases ideales, despejando los moles, sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando, sale para n_o el valor: $P \cdot V = n_t \cdot R \cdot T$

$$n_t = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \Rightarrow 0,1 + n_o = \frac{2,5 \cdot 10 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 610 \text{ K}} = 0,5 \text{ moles} \Rightarrow n_o = 0,5 - 0,1 = 0,4 \text{ moles H}_2\text{S}.$$

Luego, los moles de cada especie en el equilibrio son: $\text{CO}_2 = 0,09$ moles; $\text{H}_2\text{S} = 0,03$ moles; $\text{COS} = \text{H}_2\text{O} = 0,01$ moles.

b) Al encontrarse los moles anteriores en un volumen de 2,5 L, las concentraciones de cada gas en el equilibrio son: $[\text{CO}_2] = \frac{0,09 \text{ moles}}{2,5 \text{ L}} = 0,036 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{S}] = \frac{0,03 \text{ moles}}{2,5 \text{ L}} = 0,012 \text{ M}$;

$[\text{COS}] = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{0,01 \text{ moles}}{2,5 \text{ L}} = 0,004 \text{ M}$; y sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de

equilibrio y operando sale para el valor de K_c : $K_c = \frac{[\text{COS}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2\text{S}]} = \frac{0,004^2 \text{ M}^2}{0,036 \text{ M} \cdot 0,012 \text{ M}} = 0,037$.

c) El valor de K_p se obtiene de la relación: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, siendo Δn la diferencia de moles entre los productos y los reactivos, es decir, $\Delta n = 2 - 2 = 0$, de donde se deduce que $(R \cdot T)^0 = 1$, y por tanto, el valor de K_p es igual al de K_c , es decir, $K_p = 0,037$.

BLOQUE C

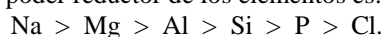
CUESTIÓN 2.- Ordena, razonando la respuesta, los siguientes elementos: sodio, aluminio, silicio, magnesio, fósforo y cloro según:

- Su poder reductor.
- Su carácter metálico.
- Su electronegatividad.
- Su afinidad electrónica.

Solución:

Los elementos propuestos se encuentran en la tabla periódica en el segundo período, y a partir de su ubicación pueden ordenarse según las propiedades periódicas propuestas. El orden que guardan estos elementos en el período es: Na, Mg, Al, Si, P y Cl.

a) El poder reductor de un elemento químico mide su tendencia para ceder electrones y adquirir configuración electrónica de gas noble. Esta propiedad se encuentra muy acentuada en los elementos del primer grupo de la tabla periódica, disminuyendo a medida que se avanza hacia la izquierda en el período, por lo que el orden decreciente del poder reductor de los elementos es:



b) El carácter metálico de los elementos es también una propiedad periódica que disminuye a medida que se avanza en un período, siendo el orden decreciente de esta propiedad para los elementos propuestos: Na > Mg > Al > Si > P > Cl.

c) La electronegatividad mide la tendencia de un átomo para atraer hacia sí los electrones del enlace covalente que lo una a otro átomo. Aumenta al avanzar en un período de izquierda a derecha, por lo que el orden decreciente de esta propiedad es: Cl > P > Si > Al > Mg > Na.

d) La afinidad electrónica es la energía que se desprende cuando a un átomo neutro, gaseoso y en su estado electrónico fundamental, se le proporciona un electrón y se transforma en anión mononegativo, también gaseoso y en su estado electrónico fundamental. Esta propiedad para aceptar electrones aumenta en un período al avanzar de izquierda a derecha, siendo el orden decreciente de la propiedad para los elementos propuestos: Cl > P > Si > Al > Mg > Na.

CUESTIÓN 4.- a) ¿Cuál es la diferencia fundamental del concepto de ácido-base según la teoría de Arrhenius y de Brönsted-Lowry?

b) Dados los siguientes ácidos: HClO₄ (fuerte); HF (K_a = 7 · 10⁻⁴); HClO (K_a = 3,2 · 10⁻⁸). Escribe las bases conjugadas respectivas.

c) Ordena, razonándolo, las bases conjugadas del apartado b) según su fuerza creciente como bases.

Solución:

a) La diferencia se encuentra en que el concepto de Brönsted-Lowry amplía las bases a especies que en la definición de Arrhenius no tiene cabida. Así, según Arrhenius, base es toda especie que en disolución acuosa se disocia produciendo iones OH⁻, mientras que según Brönsted-Lowry, base es toda especie capaz de aceptar un protón de otra. Un ejemplo de la diferencia es el NH₃, que según Brönsted-Lowry es base por puede aceptar un protón y producir NH₄⁺, y para Arrhenius no es una base por no disociarse produciendo iones OH⁻ en agua. Además, la definición de Arrhenius es restringida al agua y la de Brönsted-Lowry se amplía a cualquier disolvente.

b) La base conjugada del ácido HClO₄ es ClO₄⁻; la del ácido HF, F⁻ y la del ácido HClO, ClO⁻.

c) Al ser un ácido fuerte el que se encuentra más disociado en sus iones, es decir, el de mayor K_a, y a mayor fortaleza del ácido más debilidad de su base conjugada, el orden de fortaleza creciente de las bases anteriores es: ClO₄⁻ < F⁻ < ClO⁻.

Se comprueba la debilidad de las bases conjugadas obteniendo de la expresión K_a · K_b = 10⁻¹⁴ el valor de la constante K_b. Por ser el ácido HClO₄ muy fuerte, se encuentra disociado casi en su totalidad, el valor de la K_b de su base conjugado es muy pequeño, casi 10⁻¹⁴; para la base F⁻, su K_b = $\frac{1 \cdot 10^{-14}}{7 \cdot 10^{-4}} = 1,43 \cdot 10^{-11}$;

y para la base ClO⁻ su K_b = $\frac{1 \cdot 10^{-14}}{3,2 \cdot 10^{-8}} = 3,13 \cdot 10^{-7}$.

Puede comprobarse por los valores obtenidos de sus respectivas K_b, que el orden creciente de su fortaleza como base es el expuesto más arriba, pues a mayor K_b mayor fortaleza básica.

CUESTIÓN 6.- Sabiendo que los potenciales normales de reducción de los metales potasio, cadmio y plata valen: E° (K⁺/K) = - 2,92 V; E° (Cd²⁺/Cd) = - 0,40 V; E° (Ag⁺/Ag) = 0,80 V. Se desea saber:

a) Si dichos metales reaccionan con una disolución 1 M de HCl.

b) De los metales que reaccionan con HCl, qué potencial acompaña a la reacción.

Solución:

a) Del valor de los potenciales estándar de reducción de los metales propuestos, se determina si pueden o no reaccionar con una disolución de HCl. Para que la reacción se produzca ha de cumplirse que el metal sea capaz de reducir al protón del ácido.

Para que la reacción se produzca, la forma reducida del par del metal ha de reducir a la forma oxidada del par H⁺/H₂, es decir, el valor del potencial de reducción estándar del metal ha de ser menor que el valor del potencial de reducción del par H⁺/H₂, y esto sólo se cumple para los metales potasio, K, y cadmio, Cd. La plata, con un potencial superior al del par H⁺/H₂, no reacciona con el ácido HCl.

b) Para saber el potencial de la reacción iónica que tiene lugar, se establece las correspondientes semirreacciones de oxido-reducción y, si el potencial que se obtiene es positivo, la reacción es correcta y el metal reacciona con la disolución 1 M de HCl, mientras que si es negativo la reacción no se produce y el metal no reacciona con la disolución 1 M de HCl.

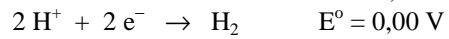
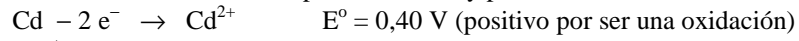
Para el potasio: $K - 1 e^- \rightarrow K^+$ E° = 2,92 V (positivo por ser una oxidación)
 $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$ E° = 0,00 V

Multiplicando la semirreacción del potasio por 2 para igualar los electrones intercambiados, y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la reacción iónica ajustada y su potencial o fuerza electromotriz:

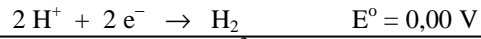
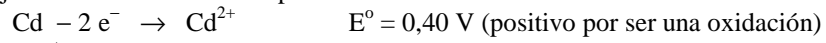
$2 K - 2 e^- \rightarrow 2 K^+$ E° = 2,92 V (positivo por ser una oxidación)
 $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$ E° = 0,00 V

$2 K + 2 H^+ \rightarrow 2 K^+ + H_2$ E° = 2,92 V, que por ser positivo indica que el potasio reacciona con una disolución de HCl 1 M.

Las semirreacciones redox para el cadmio y protón son:



Sumando las semirreacciones se eliminan los electrones intercambiados y se obtiene la reacción iónica ajustada con el valor de su potencial:



$\text{Cd} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{H}_2 \quad E^\circ = 0,40 \text{ V}$, que por ser positivo indica que el cadmio reacciona con el HCl.