

**CUESTIONES: (1 punto cada una)**

1. Dar una explicación a la molécula de oxígeno derivada de la teoría de orbitales moleculares. Representar el diagrama de orbitales moleculares.
2. Explicar porqué el sulfato de calcio es menos soluble en una solución de sulfato de sodio que en agua pura.
3. Calcular  $\Delta G^\circ$  y la constante de equilibrio para la reacción:  

$$2.\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 2.\text{I}^{-}_{(aq)} \longrightarrow 2.\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + \text{Fe}_2(\text{s})$$
 Datos:  $\Delta G^\circ$  para  $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ ;  $\text{I}^{-}_{(aq)}$  y  $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$  son respectivamente -10,5; -51,67 y -84,9 kJ/mol.  
 $F = 96500 \text{ C}$
4. Los metales como Al y Ti son materiales estructurales útiles aunque se oxiden fácilmente. El Na y K tienen potenciales de reducción comparables en magnitud a los del Al y Ti y sin embargo no sirven en aplicaciones que impliquen contacto con el aire ¿A qué se debe?
5. ¿Qué interés industrial presentan los polioles?

**PROBLEMA: (3 puntos)**

El ácido sulfúrico es el compuesto más importante de la industria química y en disolución acuosa se comporta como un ácido diprótico fuerte. La constante de ionización de la segunda ionización es  $1,1 \cdot 10^{-2}$ . Si se parte de un ácido sulfúrico 0,02 M.

Calcular:

1. La concentración de protones si se ignora la segunda ionización.
2. La concentración de protones y el pH considerando la ionización de ambos protones.
3. El volumen de solución acuosa de hidróxido amónico 1M que debe añadirse a la solución de sulfúrico 0,02 M para convertir todo el sulfúrico en un abono nitrogenado, sulfato amónico.

**TEMA: (2 puntos).** Puede elegir uno de los dos temas propuestos a continuación. Si contesta los dos, sólo se corregirá el contestado en primer lugar:

1. Energía libre de Gibbs y constante de equilibrio
2. Metalurgia. Procesos de obtención de los metales

## SOLUCIONES

### CUESTIONES

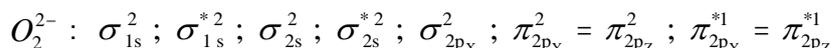
1º - Dar una explicación a la molécula de oxígeno derivada de la teoría de orbitales moleculares. Representar el diagrama de orbitales moleculares.

#### RESOLUCIÓN

La configuración electrónica del átomo de oxígeno es:

$1s^2 \ 2s^2 \ 2p^4$  por tanto, al unirse dos átomos neutros formarán una molécula con 16 electrones,

La distribución de los mismos en los orbitales moleculares que se forman es, por tanto:



El orden de enlace, que es el número de enlaces netos después de tener en cuenta la cancelación de enlaces y antienlaces, viene dado por la expresión:

$$\text{Orden de enlace} = \frac{N^\circ \text{ electrones enlazantes} - N^\circ \text{ electrones antienlazantes}}{2}, \quad \text{O.E.} = \frac{10 - 6}{2} = 2$$

El paramagnetismo lo presentarán aquellas moléculas que tengan electrones desapareados, en este caso hay dos electrones desapareados, por lo que la molécula sí tendrá propiedades magnéticas (será paramagnética)

**2. Explicar porqué el sulfato de calcio es menos soluble en una solución de sulfato de sodio que en agua pura.**

#### RESOLUCIÓN

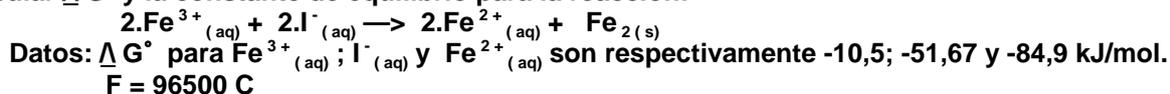
El Sulfato de calcio es una sal poco soluble, y su equilibrio de solubilidad debe cumplir la expresión de la constante del producto de solubilidad:

	$\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	
Inicial	C                      -                      -	En agua pura, la solubilidad, S, es el nº de moles de $\text{CaSO}_4$ disueltas y disociadas, que será también el de iones formados $K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$
Equil.	C - s                      S                      S	

Cuando se encuentra en una disolución de sulfato de sodio, los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  procederán tanto de la disociación del sulfato de calcio como del de sodio. Por tanto ya no podemos decir que la concentración de éste es la solubilidad, sino que en este caso la solubilidad de esta sal será igual a la concentración de los iones  $\text{Ca}^{2+}$ . Por

ello, en la expresión del producto de solubilidad al aumentar el factor correspondiente a la concentración de los iones sulfato, tendrá que disminuir el correspondiente a la concentración de los iones calcio para que se mantenga esa igualdad, es decir la solubilidad será menor. A este efecto se le conoce como "efecto del ion común"

### 3. Calcular $\Delta G^\circ$ y la constante de equilibrio para la reacción:



#### RESOLUCIÓN

El valor de  $\Delta G^\circ$  para la reacción es:  $\Delta G^\circ_{\text{REACCIÓN}} = \Delta G^\circ_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta G^\circ_{\text{REACTIVOS}}$

$$\Delta G^\circ_{\text{REACCIÓN}} = 2.(-84,9) - [2.(-10,5) + 2.(-51,97)] = -169,8 + 124,34 ; \quad \Delta G^\circ_{\text{REACCIÓN}} = -45,46 \text{ KJ}$$

Para determinar el valor de la constante de equilibrio hemos de emplear la expresión que nos relaciona ésta con  $\Delta G^\circ_{\text{REACCIÓN}}$ , y que es:

$$\Delta G^\circ_{\text{REACCIÓN}} = -R.T.\text{LnKp}; \quad -45460 \text{ J} = -8,31 \text{ J/mol.K} \cdot 298 \text{ K} \cdot \text{LnKp}; \quad \text{LnKp} = 18,36 ;$$

$$\text{Kp} = e^{18,36} = 9,3 \cdot 10^7$$

### 4. Los metales como Al y Ti son materiales estructurales útiles aunque se oxidan fácilmente. El Na y K tienen potenciales de reducción comparables en magnitud a los del Al y Ti y sin embargo no sirven en aplicaciones que impliquen contacto con el aire ¿A qué se debe?

RESOLUCIÓN (Ver pág. 481 y siguientes del texto)

Tanto el Al como el Ti en contacto con el aire se recubren de una capa de óxido fuertemente adherido al metal e impermeable, que los protege del ataque del oxígeno del aire, mientras que en el caso Na y K, ésta capa de óxido se desprende fácilmente ya que su volumen es mayor que el del metal por lo que a medida que se forma y se desprende deja al metal más interior en contacto con el aire y seguirá oxidándose.

### 5. ¿Qué interés industrial presentan los polioles?

Ver página 430 del texto recomendado: Etilenglicol y glicerina

## PROBLEMA

El ácido sulfúrico es el compuesto más importante de la industria química y en disolución acuosa se comporta como un ácido diprótico fuerte. La constante de ionización de la segunda ionización es  $1,1 \cdot 10^{-2}$ . Si se parte de un ácido sulfúrico 0,02 M.

Calcular:

1. La concentración de protones si se ignora la segunda ionización.
2. La concentración de protones y el pH considerando la ionización de ambos protones.
3. El volumen de solución acuosa de hidróxido amónico 1M que debe añadirse a la solución de sulfúrico 0,02 M para convertir todo el sulfúrico en un abono nitrogenado, sulfato amónico.

#### RESOLUCIÓN

a) Si ignoramos la segunda ionización, se trata de un ácido monoprotico fuerte, por lo que será una ionización completa

	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons$	$\text{H}^+ +$	$\text{HSO}_4^-$	$[\text{H}^+] = 0,02 ; \text{pH} = -\text{Lg}[\text{H}^+]$  $\text{pH} = -\text{Lg} 0,02$ $\text{pH} = 1,7$
Inicial	0,020	---	---	
En equilibrio	---	0,020	0,020	

B) Si consideramos ahora ambas disociaciones, una vez concluida esta primera disociación, en una segunda etapa se disociará el ion Hidrogenosulfato, pero ahora ya esta disociación no es completa:

	$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons$	$\text{H}^+ +$	$\text{SO}_4^{2-}$
Inicial	0,020	---	---
En equilibrio	$0,020 - x$	$0,020 + x$	$x$

Siendo "x" el n° de mol/L de ion  $\text{HSO}_4^-$  que se disocian. Al alcanzarse este segundo equilibrio nos

quedarán en la disolución:

- (0,020 - x) mol/L de ion  $\text{HSO}_4^-$  (los que teníamos procedentes de la primera disociación menos los que se han disociado);
- (0,020+x) mol/L de iones  $\text{H}^+$  (los que teníamos procedentes de la primera disociación más los que se han formado en esta segunda disociación)
- (x) mol/L de iones  $\text{SO}_4^{2-}$ , que se habrán formado en esta segunda disociación.

Sustituyendo todos estos valores en la expresión de la constante de equilibrio correspondiente a esta

segunda disociación:  $Ka = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$ ;  $1,1 \cdot 10^{-2} = \frac{(0,020 + x) \cdot x}{(0,020 - x)}$  expresión que, al desarrollarla,

nos queda:  $x^2 + 0,031 \cdot x - 2,2 \cdot 10^{-4} = 0$  De la cual, al resolverla:  $x = 5,95 \cdot 10^{-3}$  y con este dato podemos ya determinar la concentración de protones en el equilibrio y el pH:

$$[\text{H}^+] = 0,020 + x = 0,020 + 5,95 \cdot 10^{-3} = 0,02595 \text{ mol/L} \implies \text{pH} = -\lg 0,02595; \text{pH} = 1,59$$

C) La reacción que tiene lugar, y su estequiometría, tomando como partida 1 litro de la disolución de ácido sulfúrico, que contiene 0,02 moles de dicho ácido, son:

$\text{H}_2\text{SO}_4$ +	2.NH <sub>4</sub> OH	→	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +	2.H <sub>2</sub> O	de donde: $x = \frac{0,02 \cdot 2}{1} =$ 0,04 moles de NH <sub>4</sub> OH
1 mol = 98 g	2 mol=2.35=70 g		1 mol	2 mol	
0,02 moles	X				

Y teniendo en cuenta la expresión de la molaridad:  $M = \frac{N^\circ \text{ moles}}{\text{Litro}}$ ;  $1 = \frac{0,04}{L}$ ;

**L=0,04 litros = 40 mL de NH<sub>4</sub>OH se necesitarán**

---

**TEMA: (2 puntos).** Puede elegir uno de los dos temas propuestos a continuación. Si contesta los dos, sólo se corregirá el contestado en primer lugar:

1. **Energía libre de Gibbs y constante de equilibrio** (Ver pág. 256 del texto recomendado)
2. **Metalurgia. Procesos de obtención de los metales** (Ver pág. 423 y sig. del texto recomendado)

TEXTO RECOMENDADO: **QUÍMICA APLICADA A LA INGENIERÍA.** Caselles Pomares, M.J., Gómez Antón, M.R., Molero Meneses, M y Sardá Hoyo, J. Ed. UNED (Madrid (2004)