CUESTIÓN A.1 Considera los elementos A (un halógeno cuyo anión contiene 18 e^-), B (un metal alcalinotérreo del tercer periodo) y C (un elemento del grupo 16 que contiene 16 e^-).

a) Identifica los elementos A, B y C con su nombre y símbolo, y escribe la configuración electrónica de cada uno de ellos en su estado fundamental.

b) Justifica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

b.1. El elemento C es el que presenta una mayor energía de ionización.

b.2. El elemento con mayor radio atómico es el B.

Solución:

a) La configuración electrónica de los elementos propuestos son:

A: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$; B: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$; C: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$. Atendiendo a sus configuraciones electrónicas, A es el cloro (Cl), B es el magnesio (Mg) y C, el azufre (S)

b) b.1. El elemento C es el que presenta una mayor energía de ionización. Falso. A es el elemento con mayor energía de ionización ya que al pertenecer todos al mismo periodo, la energía de ionización será mayor en el elemento que más a la derecha esté en el período en la tabla periódica. Esto se debe a que los electrones de su última capa estarán más atraídos por el núcleo, que tiene mayor número de protones. Por tanto, la energía necesaria para arrancar un electrón de su última capa será mayor.

b.2. El elemento con mayor radio atómico es el B. Verdadero. Al pertenecer todos los elementos al mismo periodo, el que tiene mayor radio atómico será el que más a la izquierda se encuentre. Esto se debe a que al avanzar en un periodo, aumenta el número de electrones y por tanto el número de protones, que atraen con más fuerza a los electrones del átomo, produciendo una disminución de su volumen y, por tanto, un menor radio atómico.

CUESTIÓN A.2 Razona si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas y responde a las cuestiones:

a) Los compuestos butanal y butanona son isómeros de función del but−3−en−1−ol. Escribe la fórmula semidesarrollada y nombra y señala el grupo funcional de cada uno de los tres compuestos.

b) En la reacción de adición del ácido bromhídrico al propeno se obtiene como producto mayoritario 1−bromopropano. Formula la reacción e indica la regla que sigue.

c) En la reacción de eliminación del pentan−2−ol con ácido sulfúrico y calor se obtiene como producto mayoritario pent−2−eno. Formula la reacción e indica la regla que sigue.

d) El policloruro de vinilo (PVC) se obtiene a partir de cloroeteno o cloruro de vinilo mediante una reacción de polimerización por condensación.

Solución:

a) Butanal: $CH_3CH_2CH_2CHO$; Butanona: $CH_3COCH_2CH_3$; But-3-en-1-ol:

$CH_2(OH)CH_2CH{=}CH_2$ Verdadero, los 3 tienen el mismo número de átomos y en la misma cantidad.

El grupo funcional de butanal es el aldehído, el de la butanona la cetona y en el But-3-en-1-ol el alcohol.

b) $CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + HBr \rightarrow CH_3\text{-}CH(Br)\text{-}CH_3 + CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2(Br)$ Según la regla de Markonikov, el producto mayoritario será aquel en el que el hidrógeno de HBr se una al carbono con más cantidad de H. En este caso el producto mayoritario es el 2-bromo-propano Falso

c) $CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_3 + H_2SO_4 \rightarrow CH_3CH_2CH{=}CHCH_3 + CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$ Según la regla de Saytzeff, el doble enlace se va a formar entre el C del que sale el OH y el carbono adyacente que contenga menos H. En este caso, el producto mayoritario será el penta-2-eno. Verdadero

d) Falso, se forma por polimerización de adición.

CUESTIÓN A.3 Para la reacción $2\ NO\ (g) + 2\ H_2\ (g) \rightarrow N_2\ (g) + 2\ H_2O\ (g)$ el orden parcial de cada reactivo es uno.

a) Escribe una expresión para su ecuación de velocidad y calcula el orden total de la reacción.

www.yoquieroaprobar.es

b) Para un valor inicial de [NO] y [H_2] de 0,0025 moles · L^{-1} y 0,075 moles · L^{-1}, respectivamente, la velocidad es 4,5 · 10^{-4} moles · L^{-1} · s^{-1}. Determina la constante de velocidad y sus unidades.

c) Razona cómo afectará la presencia de un catalizador a la velocidad de la reacción, la energía de activación, ΔH, ΔS y ΔG.

Solución:

a) La ecuación de velocidad es: v = k · [H_2] · [NO], siendo el orden total de la reacción la suma de los exponentes de las concentraciones de los reactivos, 2.

b) Sustituyendo en v = k · [H_2] · [NO], los valores de velocidad y concentraciones, se obtiene para la constante de velocidad el valor y unidades siguientes:
4,5 · 10^{-4} moles · L^{-1} · s^{-1} = k · 0,075 moles · L^{-1} · 0,0025 moles · L^{-1}, de donde despejando k y operando se obtiene: k = 2,4 mol^{-1} · L · s^{-1}.

c) La presencia de un catalizador afecta a la energía de activación disminuyéndola, aumentando así la velocidad de la reacción. En cuanto a la entalpía, la entropía y la energía libre, no se ven afectadas por la presencia de un catalizador.

PROBLEMA A.4 Una disolución acuosa de ácido benzoico (C_6H_5−COOH) 0,100 M tiene un grado de disociación del 2,5%.

a) Determina la constante de disociación del ácido y la constante de basicidad de su base conjugada.

b) Calcula el pH de la disolución.

c) Determina el volumen de disolución de NaOH 0,0500 M que habría que añadir a 50,0 mL de la disolución del ácido para neutralizarlo completamente. Razona si el pH final será ácido, básico o neutro.

Solución:

a) La concentración de las distintas especies al inicio y en el equilibrio, sabiendo el valor de α y la concentración inicial del ácido es:

	C_6H_5COOH + H_2O	↔	$C_6H_5COO^-$	+ H_3O^+
Concentración inicial:	0,1		0	0
Concentración en equilibrio:	0,1 · (1−0,025)		0,1 · 0,025	0,1 · 0,025
	0,0975		0,0025	0,0025

Llevando estas concentraciones a la constante ácida, K_a, del benzoico y operando se obtiene su valor: $K_a = \frac{[C_6H_5COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{0{,}0025^2}{0{,}0975} = 6{,}41 \cdot 10^{-5}$.

Las constantes ácida y básica de un ácido se relacionan a través de la constante iónica del agua, K_w, es decir, $K_a \cdot K_b = K_w$ ➔ $K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{6{,}41\cdot 10^{-5}} = 1{,}56 \cdot 10^{-10}$.

b) pH = − log ([H_3O^+]) = − log (0,0025) = 2,6

c) La ecuación de neutralización es: NaOH + $C_6H_5CO_2H$ → $NaC_6H_5CO_2$ + H_2O, en la que se aprecia que un mol de base reacciona con un mol de ácido. Luego, determinando los moles de ácido se conocen los moles de base necesarios para la neutralización de la disolución:
Moles de ácido: n (C_6H_5COOH) = M · V = 0,1 moles · L^{-1} · 0,05 L = 0,005 moles, que son los que han de encontrarse en el volumen que se tome de la disolución de NaOH.

$$V = \frac{moles}{molaridad} = \frac{0{,}005\,moles}{0{,}05\,moles\cdot L^{-1}} = 0{,}1\ L.$$

Resultado: a) K_a = 6,41 · 10^{-5}; K_b = 1,56 · 10^{-10}; b) pH = 2,6; c) V (NaOH) = 100 mL.

PROBLEMA A.5 El permanganato de potasio reacciona con el ácido clorhídrico produciendo cloruro de potasio, cloruro de manganeso (II), agua y cloro molecular.

www.yoquieroaprobar.es

a) Ajusta las reacciones iónica y molecular utilizando el método del ión-electrón. Indica las especies oxidante y reductora.

b) Determina el volumen de ácido clorhídrico comercial del 36% de riqueza en peso y densidad 1,18 g · mL^{-1} que se necesitará para que reaccionen completamente 5,00 g de permanganato de potasio.

DATOS. Ar (H) = 1,0 u; Ar (O) = 16,0 u; Ar (Cl) = 35,5 u; Ar (K) = 39,1 u; Ar (Mn) = 55,0 u.

Solución:

a) La reacción de óxido-reducción que se produce es:

$KMnO_4 + HCl \rightarrow KCl + MnCl_2 + H_2O + Cl_2$

Las semirreacciones que tienen lugar en el proceso son:

Semirreacción de oxidación: $2\ Cl^- - 2\ e^- \rightarrow Cl_2$

Semirreacción de reducción: $MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 5 y la de reducción por 2 y sumándolas, se eliminan los electrones compartidos y queda la ecuación iónica ajustada:

$10\ Cl^- - 10\ e^- \rightarrow 5\ Cl_2$

$2\ MnO_4^- + 16\ H^+ + 10\ e^- \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$

$2\ MnO_4^- + 10\ Cl^- + 16\ H^+ \rightarrow 5\ Cl_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$

Llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, queda esta ajustada:

$2\ KMnO_4 + 16\ HCl \rightarrow 5\ Cl_2 + 2\ MnCl_2 + 2\ KCl + 8\ H_2O$

Especie oxidante es la que provoca la oxidación de otra, reduciéndose ella, mientras que especie reductora es la que reduce a otra oxidándose ella. En este caso la especie oxidante es el KMnO4 y la especie reductora es el HCl.

b) La estequiometría de la reacción indica que 2 moles de permanganato de potasio reaccionan con 16 moles de ácido clorhídrico, luego, conociendo los moles de $KMnO_4$ que reaccionan, se conocen los moles de HCl necesarios y de ellos se determina el volumen necesario para que la reacción sea completa.

Moles de $KMnO_4 = \dfrac{masa}{masa\ molar} = \dfrac{5\ g}{158{,}1\ moles \cdot L^{-1}} = 0{,}0316$ moles.

Suponiendo 1 L de disolución del ácido HCl, su concentración es:

$$1{,}18\ \frac{g\ disolución}{mL\ disolución} \cdot \frac{1000\ mL\ disolución}{L\ disolución} \cdot \frac{36\ g\ HCl}{100\ g\ disolución} \cdot \frac{1\ mol\ HCl}{36{,}5\ g\ HCl} = 11{,}64\ M.$$

Los moles de HCl necesarios para la reacción son:

$0{,}0316$ moles $KMnO_4 \cdot \dfrac{16\ moles\ HCl}{2\ moles\ KMnO_4} = 0{,}253$ moles HCl, que se encuentran disueltos en el volumen de disolución: $V = \dfrac{moles}{molaridad} = \dfrac{0{,}253\ moles}{11{,}64\ moles \cdot L^{-1}} = 0{,}22$ L = 220 mL.

Resultado: b) V (HCl) = 220 mL.

CUESTIÓN B.1 Considera las moléculas NaBr, NH_3, CH_4 y HCl.

a) Justifica, mediante el tipo de enlace y las distintas fuerzas intermoleculares presentes, qué punto de ebullición corresponde a cada molécula: −33,3 °C, −85,1 °C, 1396 °C y −161,6 °C.

b) Indica la hibridación del átomo central y la geometría de las moléculas NH_3 y CH_4.

Solución:

Compuesto	Tipo enlace	Polaridad	Fuerzas interm.	Punto ebullici.
NaBr	Iónico	Polar	Dipolos perma.	1.396 ºC
NH3	Apolar	Covalente	Dipolos perma. Puentes de H2	− 33,3 ºC
CH4	Covalente	Apolar	Dipolos induci.	− 161,6 ºC
HCl	Covalente	Polar	Dipolos perma.	− 85,1 ºC

b) NH_3; N: $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$; H: $1s^1$. El nitrógeno forma cuatro orbitales híbridos sp^3, tres de ellos los usará para enlazarse con los átomos de hidrógeno, y el orbital que queda estará ocupado por un par de electrones libres. Esto hace que el amoniaco tenga una geometría de pirámide trigonal.

www.yoquieroaprobar.es

CH_4; C: $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$; H: $1s^1$. El carbono forma cuatro orbitales híbridos sp^3, usándolos todos para enlazarse con los átomos de hidrógeno. Por tanto, su geometría es tetraédrica.

CUESTIÓN B.2 Escribe todos los productos de las siguientes reacciones orgánicas, indica el tipo de reacción y nombra los compuestos orgánicos implicados.

a) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl + NaOH \rightarrow$

b) $CH_3{-}CHO + H_2 \rightarrow$

c)$-COOH + CH_3{-}CH_2{-}OH \rightarrow$

d) $CH_3{-}C(OH)(CH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + H_2SO_4$/calor $\rightarrow$

Solución:

a) 4-clorobutano + hidróxido de sodio → butan-1-ol + cloruro de sodio. Es una reacción de sustitución en la que se cambia el Cl por el OH. Butan-1-ol: $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$

b) Etanal + hidrógeno molecular → etanol CH3CH2OH. Es una reacción de reducción

c) Ácido benzoico + etanol → benzoato de etilo + agua Es una reacción de condensación llamada esterificación en la que a partir de un ácido y un alcohol se obtiene un éster más agua. Benzoato de etilo: $-COO{-}CH_2{-}CH_3$

d) 2-metil-butan-2-ol + ácido sulfúrico/calor → No se produce oxidación Como el compuesto de partida contiene un alcohol terciario, no se producirá ningún cambio en la reacción.

PROBLEMA B.3 En un reactor se introducen 0,46 moles de N_2 y 0,77 moles de H_2. Cuando se alcanza el equilibrio a 800 K, se han formado 0,012 moles de amoníaco y la presión total del recipiente es 13,1 atm. $N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g) \leftrightarrow 2\ NH_3\ (g)$ ($\Delta H = -107{,}2$ kJ),

a) Calcula el valor de K_c.

b) Determina el valor de K_p.

c) Razona cómo se modificará el rendimiento de la reacción si se realiza a 1200 K.

DATO. R = 0,082 atm · L · K^{-1} · mol^{-1}.

Solución:

a) Los moles que reaccionan de nitrógeno son x, siendo los moles iniciales y en el equilibrio de las distintas especies de la reacción:

	N_2 (g)	+ 3 H_2 (g)	↔ 2 NH_3 (g)
Moles iniciales:	0,46	0,77	0
Moles en el equilibrio:	0,46 – x	0,77 – 3x	2x

Como de amoniaco se han formado 0,012 moles, el valor de x es: 2x = 0,012, de donde,

$x = \dfrac{0{,}012\,moles}{2} = 0{,}006$ moles.

Los moles de cada especie en el equilibrio son: n (N_2) = 0,46 – 0,006 = 0,454 moles;

Moles de H_2 = 0,77 − 3 · 0,006 = 0,77 – 0,018 = 0,752 moles; moles NH_3 = 0,012 moles.

Los moles totales en el equilibrio son: n_t = 0,454 + 0,752 + 0,012 = 1,22 moles.

Como no se conoce el volumen del reactor, éste se determina por el volumen que ocupan los gases de las sustancias en el equilibrio. Despejando el volumen de la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo las variables por sus valores y operando se tiene:

$P \cdot V = nt \cdot R \cdot T$, siendo $V = \dfrac{n_t \cdot R \cdot T}{P} = \dfrac{1{,}22 \cdot 0{,}082 \cdot 800}{13{,}1} = 6{,}1$ L

La concentración de cada especie en el equilibrio es: $[N_2] = \dfrac{0{,}454\,moles}{6{,}1\,L} = 0{,}074$ M;

$[H_2] = \dfrac{0{,}752\,moles}{6{,}1\,L} = 0{,}123$ M; $[NH_3] = \dfrac{0{,}012\,moles}{6{,}1\,L} = 0{,}00197$ M.

Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio Kc y operando, se obtiene su valor:

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2]\cdot[H_2]^3} = \frac{0{,}00197^2}{0{,}074 \cdot 0{,}123^3} = 0{,}028.$$

www.yoquieroaprobar.es

b) De la relación entre las constantes de equilibrio K_p y K_c, se determina el valor de K_p:
$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, siendo Δn la diferencia entre la suma de los moles gaseosos de los productos y la suma de los moles gaseosos de los reactivos, $\Delta n = 2 - 4 = -2$, siendo el valor de K_p:

$$K_p = 0{,}028 \cdot (0{,}082 \cdot 800)^{-2} = \frac{0{,}028}{(0{,}082 \cdot 800)^2} = 6{,}51 \cdot 10^{-6}.$$

c) Según Le Chatelier, un aumento de la temperatura, suministro de calor, desplaza el equilibrio de la reacción en el sentido endotérmico de la misma, en el sentido inverso de la reacción, lo que significa que el aumento de temperatura desplaza el equilibrio hacia la izquierda, hacia los reactivos.

Problema: a) $K_c = 0{,}028$; b) $K_p = 6{,}51 \cdot 10^{-6}$; c) Hacia los reactivos, izquierda.

PROBLEMA B.4 Responde razonadamente a las siguientes cuestiones:

a) Tras la adición de hidróxido de sodio 0,20 M a 100 mL de ácido nítrico 0,050 M se obtiene una disolución de pH neutro. Escribe la reacción que tiene lugar y calcula el volumen que se añade de la base.

b) Ácido láctico (HA) es un compuesto orgánico con una constante de acidez de $1{,}38 \cdot 10^{-4}$ y masa molecular $90{,}0\ g \cdot mol^{-1}$. Se preparan 100 mL de una disolución de ácido láctico cuyo pH es el mismo que el de otra disolución de HCl 0,0200 M. Determina los gramos de ácido láctico necesarios para preparar la disolución.

Solución:

a) La reacción que se produce es una reacción de neutralización, siendo su ecuación química:
$HNO_3 + NaOH \rightarrow NaNO_3 + H_2O$

La estequiometría de la reacción es 1 a 1, es decir, un mol de ácido reacciona con un mol de base, luego, conociendo los moles de ácido nítrico se conocen los que se necesitan de base y, de ellos se halla el volumen de disolución en el que se encuentran disueltos.
Moles de HNO_3 empleados: $n(HNO_3) = M \cdot V = 0{,}05\ moles \cdot L^{-1} \cdot 0{,}1\ L = 0{,}005$ moles.

Estos son también los moles de base utilizados que se encuentran disueltos en el volumen de disolución: $V = \frac{moles}{molaridad} = \frac{0{,}005\ moles}{0{,}2\ moles \cdot L^{-1}} = 0{,}025\ L = 25\ mL$.

b) El pH de la disolución del ácido fuerte HCl, que se encuentra totalmente ionizado es el menos logaritmo de su concentración, y esa concentración es la de los iones oxonios en la disolución del ácido láctico. La concentración en el equilibrio de ionización de las distintas especies es:

$$HA + H_2O \leftrightarrow A^- + H_3O^+$$

Concentración en equilibrio: $C - x$ $\quad x \quad x$
$C - 0{,}02 \quad 0{,}02 \quad 0{,}02$

Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio del ácido láctico, Ka, y operando se tiene el valor de la concentración C:

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} = \frac{x^2}{C - x} \rightarrow 1{,}38 \cdot 10^{-4} = \frac{0{,}02^2}{C - 0{,}02} \text{ siendo } C = \frac{0{,}02^2 + 1{,}38 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}02}{1{,}38 \cdot 10^{-4}} = 2{,}92\ M.$$

Los moles de ácido láctico contenidos en los 100 mL de disolución son:
$n\ (HA) = M \cdot V = 2{,}92\ moles \cdot L^{-1} \cdot 0{,}1\ L = 0{,}292$ moles, a los que corresponden la masa:
$0{,}292\ moles \cdot 90\ g \cdot mol^{-1} = 26{,}28g$ de ácido láctico.

Resultado: a) V (NaOH) = 25 mL; b) Masa ácido láctico = 26,28 g.

CUESTIÓN B.5 Una pila en medio básico tiene la siguiente notación:

Mn^{2+}(ac, 1 M) │MnO2(s) │ │ Au^{3+}(ac, 1 M) │ Au(s)

a) Escribe ajustadas por el método ión-electrón las semirreacciones de oxidación y reducción, indicando el ánodo, el cátodo y qué especies actúan como oxidante y reductora.

b) Determina el potencial de la pila e indica la espontaneidad del proceso redox.

DATOS: Eº (V): $MnO_2/Mn^{2+} = 1{,}23$; $Au^{3+}/Au = 1{,}50$.

Solución:

a) En toda pila el ánodo lo constituye el electrodo cuyo potencial estándar de reducción es el más negativo o el menos positivo, mientras que el cátodo lo forma el electrodo cuyo potencial estándar de reducción es el más positivo o menos negativo. En esta pila el ánodo lo forma el electrodo de manganeso

www.yoquieroaprobar.es

introducido en una disolución de una sal de manganeso (II), y el cátodo lo constituye el electrodo de oro introducido en una sal de oro (III).

Las semirreacciones que tienen lugar en el funcionamiento de la pila son:

Semirreacción de reducción: $Au^{3+} + 3\ e^{-} \rightarrow Au$;

Semirreacción de oxidación: $Mn^{2+} + 4\ OH^{-} - 2e^{-} \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$

La especie oxidante es Au^{3+} y la especie reductora es Mn^{2+}.

El cátodo es donde ocurre la semirreacción de reducción y el ánodo donde ocurre la de oxidación.

b) La fuerza electromotriz de la pila es: $E^{o}_{pila} = E^{o}_{(cátodo)} - E^{o}_{(ánodo)} = 1{,}50 - 1{,}23 = 0{,}27$.

Como para que una reacción sea espontánea es necesario que la variación de energía libre sea mayor que cero, $\Delta G > 0$, y siendo $\Delta G = - nF\Delta €$, para que ΔG sea mayor que cero, ha de cumplirse que $\Delta € > 0$, es decir, $€^{o}_{(reducción)} - €^{o}_{(oxidación)} > 0$, y al ser $\Delta € > 0$, ello significa que la reacción es espontánea.

Resultado: b) E^{o}_{pila} = 0,27 V y reacción espontánea.

www.yoquieroaprobar.es