

BLOQUE A.-

PROBLEMA 2.- En medio ácido, la reacción entre los iones permanganato, MnO_4^- , y los iones sulfito, SO_3^{2-} , produce iones Mn^{2+} e iones sulfato, SO_4^{2-} .

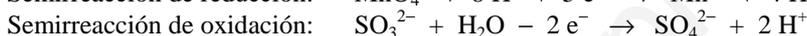
- Identifica la especie que se reduce y la que se oxida.
- Identifica la especie oxidante y la especie reductora.
- En el laboratorio se dispone de 150 mL de una disolución de SO_3^{2-} de concentración desconocida. Calcula la concentración de SO_3^{2-} en dicha disolución si para conseguir la transformación completa de los iones SO_3^{2-} en SO_4^{2-} fue necesario añadir 24,5 mL de una disolución 0,152 M de MnO_4^- .

Solución:

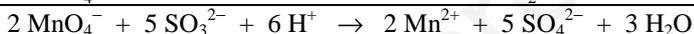
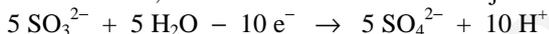
a) La especie que se reduce es el ión permanganato, pues el manganeso pasa de número de oxidación + 7 a +2, y la que se oxida es el ión sulfito al pasar el número de oxidación del azufre de + 4 a + 6.

b) Especie oxidante es la que provoca la oxidación de otra reduciéndose, y reductora la que reduce a otra oxidándose. En esta reacción los iones permanganato son la especie oxidante al oxidar a los iones sulfito, y los iones sulfito son la especie reductora al reducir a los iones permanganatos.

c) Para resolver este apartado es necesario conocer la estequiometría de la reacción, para lo cual, ha de ajustarse la reacción iónica.



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 5, la de reducción por 2 y sumándolas para eliminar los electrones, se obtiene la reacción iónica ajustada:



Al reaccionar 2 moles de iones permanganato con 5 moles de iones sulfito, calculando los moles de iones permanganatos en el volumen de disolución consumidos, se obtienen los moles de iones sulfitos disueltos en los 150 mL de disolución, y de aquí se determina la concentración de esta disolución.

Los moles de iones MnO_4^- son: $n = M \cdot V = 0,152 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,0245 \text{ L} = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$.

Los moles de iones SO_3^{2-} son: $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ moles } \text{MnO}_4^- \cdot \frac{5 \text{ moles } \text{SO}_3^{2-}}{2 \text{ moles } \text{MnO}_4^-} = 9,25 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$,

que al estar disueltos en un volumen de 150 mL, proporciona a la disolución una concentración:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{litro disolución}} = \frac{9,25 \cdot 10^{-3} \text{ moles } \text{SO}_3^{2-}}{0,150 \text{ L}} = 0,0617 \text{ M.}$$

Resultado: c) 0,0617 M.

BLOQUE B.-

PROBLEMA 1.- En el laboratorio se preparó una disolución de ácido yódico, HIO_3 , disolviendo 3,568 g de este ácido en 150 mL de agua. Teniendo en cuenta que el pH de la disolución resultante fue de 1,05, calcula:

- La constante de disociación, K_a , del ácido.
- El grado de disociación del ácido.
- Si, tras llegar al equilibrio, se añaden 1,256 g de HIO_3 , ¿cuál será el pH de la disolución que resulta?

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{I}) = 127 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

$$M(\text{HIO}_3) = 176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) La concentración inicial de la disolución es:
$$M = \frac{\frac{3,558 \text{ g}}{176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{0,150 \text{ L}} = 0,135 \text{ M}.$$

La concentración de iones H_3O^+ y IO_3^- en el equilibrio de disociación son iguales y de valor:

$$[\text{IO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1,05} = 10^{0,95} \cdot 10^{-2} = 8,91 \cdot 10^{-2} \text{ M}.$$

La concentración de HIO_3 en el equilibrio es la inicial menos la de H_3O^+ :

$[\text{HIO}_3] = 0,135 - 0,0891 = 0,0459 \text{ M}$. Sustituyendo estas concentraciones en la constante K_a del ácido yódico y operando:

$$K_a = \frac{[\text{IO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIO}_3]} = \frac{(8,91 \cdot 10^{-2})^2}{0,0459} = 1,73 \cdot 10^{-1}.$$

b) $\alpha = \frac{8,91 \cdot 10^{-2}}{0,135} \cdot 100 = 66 \%$.

c) Al añadir ácido al equilibrio, éste se desplaza hacia la derecha, es decir, aumenta la ionización del ácido. Para poder determinar el nuevo pH de la disolución, hay que conocer la concentración de HIO_3 después de la adición.

La concentración de los 1,256 g disueltos en los 0,150 L de agua es:

$$M = \frac{\frac{1,256 \text{ g}}{176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{0,150 \text{ L}} = 0,0476 \text{ M}, \text{ que sumada a la que había en el equilibrio anterior da la concentración}$$

de la nueva disolución: $[\text{HIO}_3] = 0,0476 \text{ M} + 0,0459 \text{ M} = 0,0935 \text{ M}$.

Llamando "x" a la concentración de ácido que se disocia, las nuevas concentraciones de las especies iónicas en el nuevo equilibrio son:



y sustituyendo estos valores en la constante K_a del ácido:

$$K_a = \frac{[\text{IO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIO}_3]} \Rightarrow 0,173 = \frac{(8,91 \cdot 10^{-2} + x)^2}{0,0935 - x} \Rightarrow x^2 + 0,35 \cdot x - 0,0162 = 0, \text{ que resuelta da dos}$$

valores, uno negativo que se desprecia por carecer de sentido, y otro de valor $x = 0,022 \text{ M}$ que se toma como solución real.

La concentración de iones H_3O^+ en el nuevo equilibrio es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0891 + 0,022 \text{ M} = 0,11 \text{ M}$ y el pH de la disolución: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log [1,1 \cdot 10^{-1}] = 1 - \log 1,1 = 1 - 0,041 = 0,959$.

Resultado: a) $1,71 \cdot 10^{-1}$; b) $\alpha = 66 \%$; c) $\text{pH} = 0,959$.

BLOQUE C

CUESTIÓN 1.- a) Escribe las estructuras de Lewis para el BF_3 , NF_3 y F_2CO .

b) ¿Cuál será la geometría de estas moléculas?

c) ¿Qué enlaces de los que forma el flúor en las moléculas anteriores es más polar?

d) ¿Cuál o cuáles de estas moléculas son polares?

DATOS: Z (B) = 5; Z (C) = 6; Z (N) = 7; Z (O) = 8; Z (F) = 9.

Solución:

a) El enlace covalente entre dos átomos exige la compartición de uno o más pares de electrones desapareados, consiguiendo ambos átomos estructura de gas noble.

El nitrógeno tiene en su último nivel la estructura electrónica $2s^2 2p^3$ y el flúor $2s^2 2p^5$. Para escribir la estructura de Lewis del NF_3 se siguen los siguientes pasos:

- Determinar los electrones de valencia de los cuatro átomos suponiéndoles estructura electrónica de gas noble; $n = 8 (\text{N}) + 3 \cdot 8 (\text{F}) = 32$ electrones:
- Calcular los electrones de valencia de los cuatro átomos; $v = 5 (\text{N}) + 3 \cdot 7 (\text{F}) = 5 + 21 = 26 e^-$:
- Hallar los electrones de enlace; $c = n - v = 32 - 26 = 6$ electrones:
- Calcular los electrones solitarios; $s = v - c = 26 - 6 = 20$ electrones.

La estructura de Lewis es:



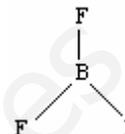
En la molécula BF_3 , la configuración electrónica de la capa de valencia del boro, átomo central, es $2s^2 2p^1$, promocionando un electrón desde el orbital $2s$ al $2p$ para adquirir covalencia 3 (3 electrones desapareados $2s^1 2p^2$); mientras que el flúor, con configuración electrónica en su última capa de valencia $2s^2 2p^5$ presenta covalencia 1 (1 electrón desapareado). La estructura de Lewis para la molécula, teniendo presente que en la molécula de BF_3 el átomo de B posee un octeto electrónico incompleto, 3 pares de electrones en vez de 4, es:



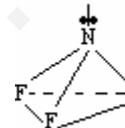
En la molécula F_2CO , el carbono se une por enlace covalente simple a los dos átomos de cloro, y por enlace covalente doble al oxígeno. Su estructura de Lewis es:



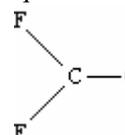
b) Según la teoría de orbitales híbridos, el átomo de boro en la molécula, BF_3 , emplea 3 orbitales híbridos sp^2 para unirse a los 3 átomos de flúor, y como esta hibridación dirige los orbitales híbridos hacia los vértices de un triángulo equilátero, donde se sitúan los pares de electrones compartidos, la geometría de la molécula es plana triangular con el átomo de B en el centro del triángulo.



Para la molécula NF_3 , en la que el átomo de nitrógeno emplea 4 orbitales híbridos sp^3 , dirigidos hacia los vértices de un tetraedro regular, la existencia de un par de electrones no compartidos sobre el N, distorsiona la estructura tetraédrica y la molécula adopta una geometría piramidal trigonal.



En la molécula F_2CO , el átomo de carbono utiliza 3 orbitales híbridos sp^2 para unirse mediante 3 enlaces covalentes tipo σ a los dos átomos de flúor y al oxígeno, y el electrón libre que aún le queda en un orbital atómico $2p$, lo utiliza en formar un enlace covalente, tipo π , al solapar, lateralmente, con un orbital atómico $2p$ del oxígeno, al que queda un electrón desapareado. Al igual que la molécula de BF_3 , con la misma hibridación, la geometría de esta molécula es plana triangular con el átomo de C en el centro del triángulo.



c) El más polar de los enlaces que forma el flúor es el de la molécula BF_3 , pues la diferencia de electronegatividad entre el flúor y el boro es la mayor.

d) La polaridad de una molécula viene dada por el valor, distinto de cero, del momento dipolar resultante de los momentos dipolares de los enlaces. Esto depende de la geometría de la molécula, y por ello, la molécula BF_3 con estructura geométrica simétrica, es apolar por ser cero la suma de los momentos dipolares de sus enlaces.

Por el contrario, las moléculas NF_3 y F_2CO , con geometrías piramidal con un par de electrones no compartidos sobre el átomo de nitrógeno, y plana triangular, presentan un momento dipolar resultante distinto de cero, siendo por ello moléculas polares. (En la molécula F_2CO , la polaridad del enlace $\text{F}-\text{C}$ es, debido a la mayor diferencia de electronegatividad entre los átomos $\text{F}-\text{C}$ que $\text{O}-\text{C}$, más intensa y, por ello, a pesar de ser la molécula plana triangular, el momento dipolar resultante es distinto de cero y la molécula es polar).

CUESTIÓN 4.- Se dispone en el laboratorio de disoluciones acuosas 0,1 M de las siguientes sustancias: NaNO_3 , H_2SO_4 , KOH , CH_3COOH y NH_4Cl . Responde razonadamente:

- Ordena las disoluciones por orden creciente de pH.**
- Si se mezclan 50 mL de la disolución 0,1 M de CH_3COOH con 50 mL de disolución 0,1 M de KOH , indica si la disolución resultante será ácida, básica o neutra.**

Solución:

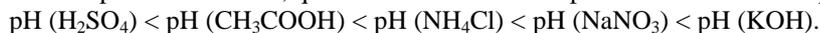
El pH es un factor que mide la acidez o basicidad de una disolución. Si la disolución es muy ácida, la concentración de H_3O^+ es muy elevada y el correspondiente valor del pH es muy bajo, mientras que si la concentración de iones H_3O^+ es pequeña, el pH de la disolución es alto. Para disoluciones alcalinas o básicas, mientras más básica es la disolución mayor es su pH, y mientras menos básica más bajo es el pH. Luego, clasificar las disoluciones por la fortaleza de su carácter ácido o básico, es ordenarlas por el orden creciente de su pH.

a) De las disoluciones propuestas, la de H_2SO_4 es un ácido muy fuerte y la de CH_3COOH débil, por lo que el pH de la primera es más pequeño que el de la segunda. La de KOH es una base muy fuerte y su pH es muy elevado. Las disoluciones de NaNO_3 y NH_4Cl son sales totalmente ionizadas. La primera, no experimenta hidrólisis por ser sus iones, Na^+ y NO_3^- , ácido y base conjugados extremadamente débiles

de la base NaOH y ácido HNO₃, muy fuertes, siendo por ello la disolución neutra y su pH = 7, pues la concentración de iones H₃O⁺ es la procedente de la disociación del agua.

Por el contrario, el catión NH₄⁺ de la segunda, por ser ácido conjugado fuerte de la base débil NH₃, se hidroliza según el equilibrio $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$, proporcionando un incremento de la concentración de iones H₃O⁺ que da a la disolución carácter ácido, menos intenso que el de los ácidos antes citado.

De lo expuesto se deduce, que el orden creciente de pH de las disoluciones propuestas es:



b) La reacción de neutralización $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{KOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOK}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$ se produce mol a mol, por lo que al consumirse el mismo volumen de ácido y base de igual concentración, se produce la neutralización completa, siendo la concentración del anión CH₃COO⁻ la mitad de la inicial, por encontrarse el mismo número de moles disueltos en el doble de volumen. En efecto, los moles de CH₃COOH empleados son: $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,005 \text{ moles}$, que son los moles que se emplean de KOH en la neutralización (misma concentración y mismo volumen).

Al mezclarse 50 mL de cada disolución el volumen total es 100 mL, y en este volumen es donde se encuentran disueltos los 0,005 moles de iones CH₃COO⁻ (la sal está totalmente disociada), por lo que

su concentración es: $M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,005 \text{ moles } \text{CH}_3\text{COO}^-}{0,1 \text{ L}} = 0,05 \text{ M}$, que es exactamente la mitad de

la del ácido empleado.

Por ser el anión CH₃COO⁻ la base conjugada fuerte del ácido débil CH₃COOH, se hidroliza según el equilibrio $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$, proporcionando un incremento de la concentración de iones OH⁻ que da a la disolución carácter básico.

CUESTIÓN 5.- Las fórmulas empíricas orgánicas siguientes: C₂H₆O, C₃H₆O y C₄H₁₀ corresponden en cada caso a dos compuestos orgánicos diferentes. Se desea saber:

a) La fórmula desarrollada de cada uno de los compuestos.

b) A qué grupo funcional pertenece cada uno de ellos.

c) Nombra cada uno de los compuestos.

Solución:

a) Las fórmulas desarrolladas de los compuestos de fórmula empírica C₂H₆O son: CH₃ – CH₂OH y CH₃ – O – CH₃.

Las de los compuestos de fórmula empírica C₃H₆O son: CH₃ – CO – CH₃ y CH₃ – CH₂ – CHO.

Las de los compuestos de fórmula C₄H₁₀ son: CH₃ – CH(CH₃) – CH₃ y CH₃ – CH₂ – CH₂ – CH₃.

b) El compuesto CH₃ – CH₂OH pertenece al grupo de los alcoholes y el CH₃ – O – CH₃ al de los éteres.

El compuesto CH₃ – CO – CH₃ pertenece al grupo de las cetonas y el CH₃ – CH₂ – CHO al de los aldehídos.

Los compuestos CH₃ – CH(CH₃) – CH₃ y CH₃ – CH₂ – CH₂ – CH₃ pertenecen al grupo de los hidrocarburos saturados.

c) CH₃ – CH₂OH etanol; CH₃ – O – CH₃ dimetiléter; CH₃ – CO – CH₃ propanona; CH₃ – CH₂ – CHO propanal; CH₃ – CH(CH₃) – CH₃ 2-metilpropano; CH₃ – CH₂ – CH₂ – CH₃ n-butano.

BLOQUE A

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

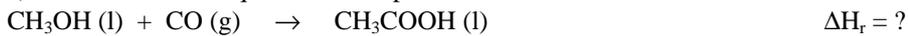
- Razona si la reacción es exotérmica o endotérmica.
- Calcula la cantidad de energía intercambiada al hacer reaccionar 50 kg de metanol con 30 kg de monóxido de carbono, siendo el rendimiento de la reacción del 80 %.

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.

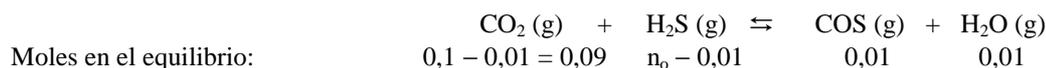
DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{S}) = 32 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ at} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

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

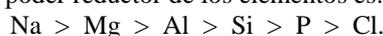
CUESTIÓN 2.- Ordena, razonando la respuesta, los siguientes elementos: sodio, aluminio, silicio, magnesio, fósforo y cloro según:

- 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.

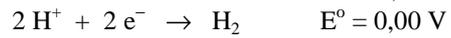
Para el potasio: $K - 1 e^- \rightarrow K^+$ E° = 2,92 V (positivo por ser una oxidación)
 $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$ E° = 0,00 V

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:

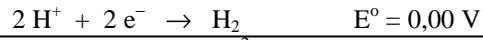
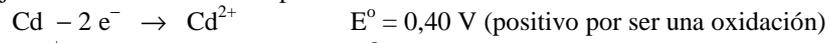
$2 K - 2 e^- \rightarrow 2 K^+$ E° = 2,92 V (positivo por ser una oxidación)
 $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$ E° = 0,00 V

$2 K + 2 H^+ \rightarrow 2 K^+ + H_2$ 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.

BLOQUE A

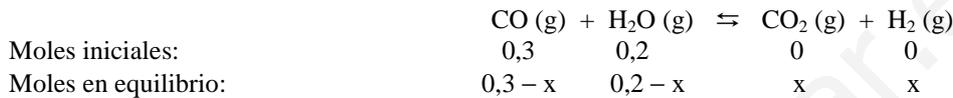
PROBLEMA 1.- La constante K_p correspondiente al equilibrio $\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{ (g)} + \text{H}_2\text{ (g)}$ vale 10 a la temperatura de 690 K. Si inicialmente se introducen en un reactor de 15 L de volumen, 0,3 moles de CO y 0,2 moles de H_2O , calcula:

- Las concentraciones de cada una de las especies en el equilibrio.
- La presión en el interior del recipiente al alcanzarse el equilibrio.
- Si la constante de equilibrio K_p correspondiente a este mismo equilibrio alcanza un valor de 66,2 a 550 K, deduce si se trata de una reacción endotérmica o exotérmica.

DATOS: $R = 0,082 \text{ at} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) Como la reacción transcurre mol a mol, llamando x a los moles de CO y H_2O que reaccionan, los moles iniciales y en el equilibrio de las distintas especies son:



siendo los moles totales en el equilibrio: $n_t = 0,3 - x + 0,2 - x + x + x = 0,5$ moles.

Las fracciones molares de cada componente de la mezcla en equilibrio es:

$$\chi_{\text{CO}} = \frac{0,3-x}{0,5}; \quad \chi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,2-x}{0,5}; \quad \chi_{\text{CO}_2} = \chi_{\text{H}_2} = \frac{x}{0,5}.$$

Siendo P_t la presión total de la mezcla en el equilibrio, la presión parcial de cada componente es:

$$P_{\text{CO}} = \chi_{\text{CO}} \cdot P_t = \frac{0,3-x}{0,5} \cdot P_t \text{ atm}; \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = \chi_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_t = \frac{0,2-x}{0,5} \cdot P_t \text{ atm};$$

$$P_{\text{CO}_2} = \chi_{\text{CO}_2} \cdot P_t = \frac{x}{0,5} \cdot P_t \text{ atm}; \quad P_{\text{H}_2} = \chi_{\text{H}_2} \cdot P_t = \frac{x}{0,5} \cdot P_t \text{ atm};$$

y llevándolas a la expresión de la constante de equilibrio K_p , operando y resolviendo la ecuación de segundo grado, sale para x el valor:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \Rightarrow 10 = \frac{\frac{x}{0,5} \cdot P_t \text{ atm} \cdot \frac{x}{0,5} \cdot P_t \text{ atm}}{\frac{0,3-x}{0,5} \cdot P_t \text{ atm} \cdot \frac{0,2-x}{0,5} \cdot P_t \text{ atm}} = \frac{x^2}{(0,3-x) \cdot (0,2-x)} \Rightarrow 9 \cdot x^2 - 5 \cdot x + 0,6 = 0$$

cuyas dos soluciones son: $x_1 = 0,38$ moles, imposible por ser superior a las cantidades de CO y H_2O que se han introducido al principio, y $x_2 = 0,175$ moles, que es la solución válida.

Como los moles de cada sustancia se encuentran ocupando un volumen de 15 L, la concentración de cada uno de ellos en el equilibrio es:

$$[\text{CO}] = \frac{(0,3-0,175) \text{ moles}}{10 \text{ L}} = \frac{0,125}{10} = 0,0125 \text{ M}; \quad [\text{H}_2\text{O}] = \frac{(0,2-0,175) \text{ moles}}{10 \text{ L}} = \frac{0,025}{10} = 0,0025 \text{ M};$$

$$[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = \frac{0,175 \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 0,0175 \text{ M}.$$

b) La presión total en el equilibrio se obtiene despejándola de la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando:

$$P \cdot V = n_t \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n_t \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,5 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 690 \text{ K}}{15 \text{ L}} = 1,89 \text{ atm}.$$

c) Como al descender la temperatura el sistema cede calor y al mismo tiempo aumenta el valor de la constante de equilibrio, se deduce que ha habido un aumento de la reacción entre el CO y el H_2O para producir más productos de reacción, es decir, el equilibrio se desplaza hacia la derecha, lo que indica que la reacción es exotérmica.

BLOQUE B

PROBLEMA 1.- Un compuesto está formado por C, H y O y su masa molar es de $60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cuando se queman 30 g del compuesto en presencia de un exceso de oxígeno, se obtiene un número igual de moles de dióxido de carbono (CO_2) y de agua. Sabiendo que el dióxido de carbono obtenido genera una presión de 2449 mm Hg en un recipiente de 10 L a 120°C de temperatura:

- Determina la fórmula empírica del compuesto.
- Escribe la fórmula molecular y nombre del compuesto.

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

Solución:

a) Los moles de CO_2 obtenidos en la combustión en las condiciones de volumen, temperatura y presión dadas son:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{3,22 \text{ atm} \cdot 10 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 393 \text{ K}} = 1 \text{ mol } \text{CO}_2, \text{ que es el mismo}$$

número de moles de H_2O , a los que corresponden una masa de 44 y 18 gramos, respectivamente, siendo las masas de C y H que se obtienen al quemar 30 g de compuesto:

$$1 \text{ mol } \text{CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } \text{CO}_2} \cdot \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = 12 \text{ g C}; \quad \text{moles H: } 1 \text{ mol } \text{H}_2\text{O} \cdot \frac{2 \text{ moles H}}{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} = 2 \text{ g H, y}$$

los gramos de O es la diferencia entre los gramos de compuesto y los de C más los de H, es decir:

$$\text{gramos O} = \text{gramos compuesto} - (\text{gramos C} + \text{gramos H}) = 30 \text{ g} - (12 \text{ g} + 2 \text{ g}) = 16 \text{ g de O.}$$

Los moles de cada elemento, subíndices de ellos en la fórmula, son:

$$\text{Moles C: } \frac{12 \text{ g C}}{12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1; \quad \text{moles H: } \frac{2 \text{ g H}}{1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2; \quad \text{moles O: } \frac{16 \text{ g O}}{16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1; \text{ siendo}$$

la fórmula empírica del compuesto: CH_2O , cuya masa molar es $30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La relación entre la fórmula empírica y molecular de un compuesto es:

$$M[(\text{CH}_2\text{O})_n] = n \cdot M(\text{CH}_2\text{O}) \Rightarrow n = \frac{M[(\text{CH}_2\text{O})_n]}{M(\text{CH}_2\text{O})} = \frac{60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2; \text{ por lo que la fórmula}$$

molecular del compuesto es $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ que corresponde al ácido acético: $\text{CH}_3 - \text{COOH}$.

BLOQUE C

CUESTIÓN 1.- a) Ordena razonadamente los elementos A, B y C cuyos números atómicos son 3, 11 y 19, respectivamente, por orden creciente de su energía de ionización.

b) Ordena razonadamente los elementos D, E y F cuyos números atómicos son, respectivamente, 4, 6 y 9, por orden creciente de su radio atómico.

Solución:

a) Primeramente se escribe la configuración electrónica de los elementos para, conocido el grupo y período al que pertenecen, poder responder con precisión a la pregunta que se hace.

La configuración electrónica de los elementos es:

$$\text{A } (Z = 3): 1s^2 2s^1; \quad \text{B } (Z = 11): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1; \quad \text{C } (Z = 19): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1.$$

Energía de ionización es la energía que hay que suministrar a un átomo gaseoso, en su estado electrónico fundamental y neutro, para arrancarle un electrón de su último nivel energético y formar un ión monopositivo, también en estado gaseoso y en su estado electrónico fundamental.

Al bajar en un grupo crece la carga nuclear, pero al ir situándose el electrón que se adiciona en un nivel energético cada vez más alejado del núcleo, la fuerza atractiva núcleo-electrón más externo se va haciendo menor y, por tanto, en este sentido va disminuyendo la energía de ionización.

Luego, por pertenecer elementos al mismo grupo, el 1, el orden creciente de la energía de ionización de estos elementos es: E.I. (C) < E.I. (B) < E.I. (A).

b) Por la misma razón anterior, se escribe la configuración electrónica de los elementos dados:

$$\text{D } (Z = 4): 1s^2 2s^2; \quad \text{E } (Z = 6): 1s^2 2s^2 2p^2; \quad \text{F } (Z = 9): 1s^2 2s^2 2p^5.$$

El radio atómico es una propiedad periódica que disminuye al avanzar en un período hacia la derecha. La razón se encuentra en que el electrón diferenciador, electrón demás que tiene un átomo

respecto al anterior, se sitúa en el mismo nivel energético, y como al avanzar en el período aumenta la carga nuclear efectiva, la fuerza atractiva núcleo-electrón diferenciador es grande, experimentando el átomo una contracción de su volumen y, en consecuencia, una disminución del radio.

El orden creciente del radio atómico de los elementos es: radio (F) < radio (E) < radio (D).

CUESTIÓN 2.- Considera las siguientes moléculas CCl₄, F₂O y NCl₃. Responde razonadamente a las siguientes cuestiones:

- Dibuja su estructura de Lewis.**
- Describe su forma geométrica.**
- Clasifica las moléculas anteriores como polares o apolares.**

Solución:

a) El átomo de C con 4 electrones en su capa de valencia y configuración electrónica 2s² 2p², después de promocionar uno de los electrones 2s al orbital vacío 2p, adquiere la configuración electrónica en su capa de valencia 2s¹ 2p³, pudiendo formar cuatro enlaces covalentes, es decir, obtiene covalencia 4.

El átomo de O con 6 electrones en su capa de valencia y configuración electrónica 2s² 2p⁴, forma dos enlaces covalentes y queda con dos pares de electrones libres, es decir, presenta covalencia 2.

El átomo de N con 5 electrones en su capa de valencia posee covalencia 3, lo que indica que puede formar 3 enlaces covalente y queda con un par de electrones libres.

De lo expuesto se deduce que la estructura de Lewis de cada una de las moléculas es:



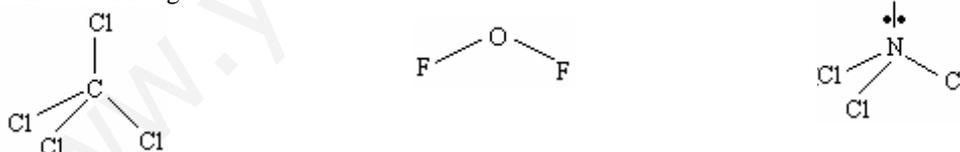
b) Los tres átomos centrales de las moléculas C, O y N por combinación lineal de los orbitales atómicos 2s y 2p, forman cuatro orbitales híbridos sp³, equivalentes energéticamente y dirigidos, desde el átomo central hacia los vértices de un tetraedro. Dependiendo de la existencia o no de pares de electrones libres en el átomo central si la geometría de la molécula es tetraédrica o derivada de ella.

En la molécula CCl₄, los cuatro orbitales híbridos se ocupan por pares de electrones compartidos, cuatro enlaces covalentes, siendo la geometría de la molécula tetraédrica.

En la molécula OF₂, dos de los orbitales híbridos lo ocupan pares de electrones libres y otros dos por pares de electrones de enlace, siendo la molécula, debido a la repulsión entre los pares de electrones libres y de enlace, angular, con un ángulo de enlace de unos 107 °.

La molécula NCl₃ tiene tres orbitales híbridos ocupados por pares de electrones de enlace y uno por un par de electrones libres, siendo la geometría de la molécula, por las repulsiones entre los pares de electrones libres y compartidos, piramidal trigonal.

Estas son las geometrías de las moléculas:



c) La molécula CCl₄, debido a su geometría regular, presenta un momento dipolar resultante de los momentos dipolares de enlace igual a cero, por lo que es apolar.

En las otras dos moléculas, su geometría y existencia de pares de electrones libres, hace que el momento dipolar resultante de los momentos dipolares de los enlaces sea distinto de cero, lo que indica que las moléculas son polares.

CUESTIÓN 5.- a) Formula los siguientes compuestos orgánicos:

n-pentano; 2-pentanol; 3-pentanona; ácido pentanoico; pentanoato de pentilo.

b) Nombra los siguientes compuestos:

CH₃CHO; CH₃CH₂OCH₃; CH₃CH(NH₂)CH₂CH₃; C₆H₅CONH₂; HOCCOOH.

Solución:

a) CH₃CH₂CH₂CH₂CH₃; CH₃CH(OH)CH₂CH₂CH₃; CH₃CH₂COCH₂CH₃;

CH₃CH₂CH₂CH₂COOH; CH₃CH₂CH₂CH₂COOCH₂CH₂CH₂CH₂CH₃;

b) etanal; etilmetiléter; 2-butanoamina (2-butilamina); benzanamida; ácido etanodioico.

BLOQUE A

PROBLEMA 1B.- Considera la reacción de descomposición del trióxido de azufre, SO_3 (g), en dióxido de azufre, SO_2 (g), y oxígeno molecular:

- Calcula la variación de entalpía de la reacción indicando si ésta absorbe o cede calor.
- Si la variación de entropía de la reacción (por mol de SO_3 descompuesto) vale $94,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, predi si la reacción es espontánea a 25°C y 1 atm de presión.
- Calcula la temperatura a la cual $\Delta G^\circ = 0$.

DATOS: $\Delta H_f^\circ [\text{SO}_3 (\text{g})] = -395,18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{SO}_2 (\text{g})] = -296,06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

a) La reacción de descomposición del SO_3 es: $\text{SO}_3 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g})$.

La entalpía de la reacción se obtiene de la expresión: $\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}$.

Recordando que los elementos libres tienen de entalpía de formación el valor 0, la entalpía de la reacción es: $\Delta H_r^\circ = -296,06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-395,18) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 99,12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, que por ser positivo pone de manifiesto que la reacción absorbe calor.

b) Una reacción es espontánea si $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$. Al ser, tanto ΔH como ΔS positivos, la expresión anterior sólo es menor que cero si el minuendo, ΔH , es mayor que el sustraendo, $T \cdot \Delta S$, pero para los valores que se tienen de ΔH y $T \cdot \Delta S$, se cumple que $\Delta G > 0$, por lo que la reacción no es espontánea. En efecto: $\Delta G = 99,12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 94,8 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 70,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, muy superior a 0.

c) Si $\Delta G = 0$, $\Delta H = T \cdot \Delta S$, y despejando T, sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando se obtiene la temperatura para la que se cumple la condición pedida:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{99,12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{94,8 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 1.045,57 \text{ K} = 772,57^\circ\text{C}.$$

BLOQUE A

PROBLEMA 3.- El dicromato de potasio en disolución acuosa, acidificada con ácido clorhídrico, reacciona con el cloruro de hierro (II) según la siguiente reacción (no ajustada):



En un recipiente adecuado se colocan 3,172 g de FeCl_2 , 80 mL de disolución 0,06 M de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, y se añade ácido clorhídrico en cantidad suficiente para que tenga lugar la reacción:

- Escribe la ecuación ajustada de esta reacción.
- Calcula la masa (en gramos) de cloruro de hierro (III) que se obtendrá.

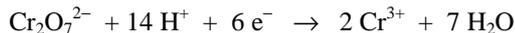
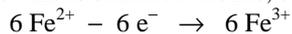
DATOS: $A_r (\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $A_r (\text{Fe}) = 55,9 \text{ u}$.

Solución:

a) Semirreacción de oxidación: $\text{Fe}^{2+} - 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$

Semirreacción de reducción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 6 para igualar los electrones intercambiados y sumando ambas semirreacciones, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{Fe}^{2+} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{Fe}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$. Sustituyendo las especies iónicas por los compuestos correspondientes, los 14H^+ por 14HCl , y completando en el segundo miembro con la sal que falta, se obtiene la ecuación molecular ajustada:



b) Los moles de FeCl_2 y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, que se emplean para iniciar la reacción son:

$$n (\text{FeCl}_2): \frac{3,172 \text{ g FeCl}_2}{126,9 \text{ g FeCl}_2} = 0,025 \text{ moles};$$

$$n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7): n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M \cdot V = 0,06 \text{ moles} \cdot \cancel{\text{L}^{-1}} \cdot 0,080\cancel{\text{L}} = 0,0048 \text{ moles.}$$

Al desconocer si la reacción se realiza completamente, se inicia el estudio de los moles de FeCl_2 y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ que reaccionan.

Por transcurrir la reacción consumiéndose 6 moles de FeCl_3 por mol de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, los moles de FeCl_2 que reaccionan son $0,0048 \text{ moles } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \frac{6 \text{ moles } \text{FeCl}_2}{1 \text{ mol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,0288 \text{ moles } \text{FeCl}_2$, lo que indica,

puesto que estos moles son superiores de los que se parten, que no se consumen todos los moles de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y si todos los moles de FeCl_2 , por lo que, se formarán los mismos moles de FeCl_3 que los que se consumen de FeCl_2 , es decir, 0,0288 moles de FeCl_3 , a los que corresponden una masa de:

$$0,0288 \text{ moles } \text{FeCl}_3 \cdot \frac{162,4 \text{ g } \text{FeCl}_3}{1 \text{ mol } \text{FeCl}_3} = 4,68 \text{ g de } \text{FeCl}_3.$$

BLOQUE B

CUESTIÓN 1B.- Se ha comprobado que la reacción $A + B \rightarrow \text{productos}$, es de primer orden respecto de A y de B. Cuando la concentración de A es $0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$ y la de B $0,8 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$, la velocidad de reacción es de $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Calcula:

- El valor de la constante de velocidad de la reacción.
- La velocidad de la reacción cuando las concentraciones de A y B son $0,3 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$.

Solución:

a) La expresión de la velocidad de reacción en la que el orden respecto de los reactivos A y B es 1 es: $v = k \cdot [A] \cdot [B]$, y despejando la constante de velocidad k, sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando sale el valor:

$$k = \frac{v}{[A] \cdot [B]} = \frac{5,6 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,8 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ moles}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}.$$

b) Sustituyendo en la expresión de la velocidad de reacción los valores de k y concentraciones se tiene para v:

$$v = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ moles}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,3 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,3 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} = 3,15 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

CUESTIÓN 2.- a) Ordena los siguientes elementos según tamaño creciente de sus átomos, justificando la respuesta: F, Mg, Ne, K, Cl y P.

b) Ordena las siguientes especies químicas de mayor a menor tamaño, justificando la respuesta: Na^+ , F^- , Mg^{2+} , O^{2-} , N^{3-} y Al^{3+} .

DATOS: Z (N) = 7; Z (O) = 8; Z (F) = 9; Z (Ne) = 10; Z (Na) = 11; Z (Mg) = 12; Z (Al) = 13; Z (P) = 15; Z (Cl) = 17; Z (K) = 19.

Solución:

a) El radio atómico es una propiedad periódica que disminuye al avanzar en un período y crece o aumenta al descender en un grupo.

La razón de esta variación se encuentra en que al avanzar en un período, se produce un incremento de la carga nuclear y la ubicación del electrón diferenciador, electrón demás que tiene un átomo de un elemento respecto a otro átomo del elemento anterior, en el mismo nivel energético, lo que se traduce en un aumento de la fuerza atractiva núcleo-electrón y en consecuencia a una disminución del radio atómico.

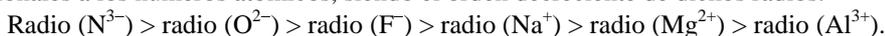
El aumento del radio atómico al bajar en un grupo se debe a que, aunque se va incrementando la carga nuclear, los electrones se van situando en niveles cada vez más alejados del núcleo y, por ello, la fuerza atractiva núcleo-electrón va haciéndose cada vez menor y ello provoca el efecto citado.

Al pertenecer los elementos F y Ne al 2º período, los elementos Mg, P y Cl al período 3º, (un lugar más bajo en los grupos) y el elemento K al 4º período, por las razones expuestas con anterioridad, el orden creciente de los radios atómicos (tamaño) es:

$$\text{radio (Ne)} < \text{radio (F)} < \text{radio (Cl)} < \text{radio (P)} < \text{radio (Mg)} < \text{radio (K)},$$

c) Los iones propuestos pertenecen al segundo período y son isoelectrónicos, es decir, tienen el mismo número de electrones en la corteza, por lo que la fuerza atractiva núcleo-electrones es más intensa

en los iones con mayor carga nuclear, los cuales, sufren una mayor contracción de su volumen o lo que es lo mismo una mayor disminución de su radio iónico, es decir, los radios iónicos son inversamente proporcionales a los números atómicos, siendo el orden decreciente de dichos radios:



CUESTIÓN 4.- Se prepara una pila voltaica formada por electrodos estándar de Sn²⁺/Sn y Pb²⁺/Pb.

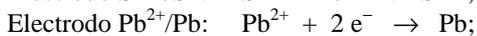
a) Escribe la semirreacción que ocurre en cada electrodo, así como la reacción global ajustada.

b) Indica cuál actúa como ánodo y cuál como cátodo y calcula la fuerza electromotriz de la pila.

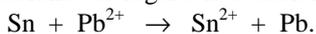
DATOS: E°(Sn²⁺/Sn) = -0,137 V; E°(Pb²⁺/Pb) = -0,125 V.

Solución:

a) En el electrodo de potencial estándar de reducción más negativo, ánodo, la especie reducida se oxida, y en el electrodo de potencial estándar de reducción menos negativo o más positivo, cátodo, la especie oxidada se reduce. Por tanto, las semirreacciones que ocurren en cada electrodo, así como la reacción iónica global es:



Y como en ambos electrodos se intercambian el mismo número de electrones, la suma de las dos semirreacciones da lugar a la ecuación iónica global:



b) Ánodo es el electrodo con potencial estándar de reducción más negativo o menos positivo, el par Sn²⁺/Sn, mientras que como cátodo actúa el electrodo de potencial estándar de reducción más positivo o menos negativo, el par Pb²⁺/Pb.

La fuerza electromotriz de la pila se determina por la expresión: $E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}}$, por lo que sustituyendo los valores conocidos y operando, sale como valor para la fuerza electromotriz de la pila: $E^{\circ}_{\text{pila}} = -0,125 \text{ V} - (-0,137) \text{ V} = 0,012 \text{ V}$.

BLOQUE A

PROBLEMA 2.- El carburo de silicio, SiC, o carborundo es un abrasivo de gran aplicación industrial. Se obtiene a partir de SiO₂ y carbono de acuerdo a la reacción: SiO₂ (s) + 3 C (s) → SiC (s) + 2 CO (g). Calcula:

- La cantidad de SiC (en Tm) que se obtendrá a partir de una Tm de SiO₂ de riqueza 93 %.
- La cantidad de carbono (en kg) necesaria para que se complete la reacción anterior.
- El volumen de CO₂ (en m³) medido a 20 °C y 705 mm Hg producido en la reacción.

DATOS: A_r (Si) = 28 u; A_r (O) = 16 u; A_r (C) = 12 u; R = 0,082 atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹;

Solución:

a) La tonelada métrica se pasa a gramos multiplicándola por los correspondientes factores de conversión, por la riqueza del SiO₂, por la relación molar moles SiC-moles SiO₂, y por los factores de conversión, para así determinar las toneladas métricas de SiC que se obtienen:

$$\frac{1 \text{ Tm SiO}_2}{1 \text{ Tm SiO}_2} \cdot \frac{1000 \text{ kg SiO}_2}{1 \text{ kg SiO}_2} \cdot \frac{1000 \text{ g SiO}_2}{1 \text{ kg SiO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol SiO}_2}{60 \text{ g SiO}_2} \cdot \frac{93 \text{ g SiO}_2 \text{ puro}}{100 \text{ g SiO}_2 \text{ impuro}} \cdot \frac{1 \text{ mol SiC}}{1 \text{ mol SiO}_2} \cdot \frac{40 \text{ g SiC}}{1 \text{ mol SiC}} \cdot \frac{1 \text{ kg SiC}}{1000 \text{ g SiC}} \cdot \frac{1 \text{ Tm SiC}}{1000 \text{ kg SiC}} = 0,62 \text{ Tm de SiC.}$$

b) Pasando la Tm a gramos multiplicándola por los correspondientes factores de conversión, por la riqueza del SiO₂, por la relación molar moles C-moles SiO₂, y por los factores de conversión necesarios se obtienen los kg de C que se necesitan para que la reacción sea completa:

$$\frac{1 \text{ Tm SiO}_2}{1 \text{ Tm SiO}_2} \cdot \frac{1000 \text{ kg SiO}_2}{1 \text{ kg SiO}_2} \cdot \frac{1000 \text{ g SiO}_2}{1 \text{ kg SiO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol SiO}_2}{60 \text{ g SiO}_2} \cdot \frac{93 \text{ g SiO}_2 \text{ puro}}{100 \text{ g SiO}_2 \text{ impuro}} \cdot \frac{3 \text{ moles C}}{1 \text{ mol SiO}_2} \cdot \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \cdot \frac{1 \text{ kg C}}{1000 \text{ g C}} = 558 \text{ kg de C.}$$

c) Operando como en los casos anteriores se obtienen los moles de CO₂, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales, despejando el volumen, sustituyendo las demás variables que se conocen por sus valores y operando, se obtiene el valor:

$$\frac{1 \text{ Tm SiO}_2}{1 \text{ Tm SiO}_2} \cdot \frac{1000 \text{ kg SiO}_2}{1 \text{ kg SiO}_2} \cdot \frac{1000 \text{ g SiO}_2}{1 \text{ kg SiO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol SiO}_2}{60 \text{ g SiO}_2} \cdot \frac{93 \text{ g SiO}_2 \text{ puro}}{100 \text{ g SiO}_2 \text{ impuro}} \cdot \frac{2 \text{ moles CO}_2}{1 \text{ mol SiO}_2} = 31.000$$

moles CO₂, a los que corresponde el volumen:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{31.000 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{705 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} = 802911,43 \text{ L, que}$$

$$\text{equivalen a: } 802.911,43 \text{ L} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} = 802,91 \text{ m}^3 \text{ de CO}_2$$

Resultado: a) 0,62 Tm SiC; b) 558 kg C; c) 802,91 m³ CO₂.

BLOQUE A

PROBLEMA 4.- Un compuesto orgánico presenta la siguiente composición centesimal: C = 58,5 %; H = 4,1 %; N = 11,4 % y O = 26 %. De otra parte se sabe que 1,5 g del mismo en fase gaseosa a la presión de 1 atm y temperatura de 500 K ocupan un volumen de 500 mL. Determina:

- La fórmula empírica del compuesto.
- Su fórmula molecular.

DATOS: A_r (H) = 1 u; A_r (O) = 16 u; A_r (C) = 12 u; A_r (N) = 14 u; R = 0,082 atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹.

Solución:

a) Considerando 100 g de compuesto, 58,5 g son de C, 4,1 g de H, 11,4 g de N y 26 g de O. Para determinar los moles de C, H, N y O que hay en el compuesto (los subíndices), se dividen las respectivas cantidades anteriores por las masas molares del C, H, N y O, resultando:

$$\text{Moles de C: } n(\text{C}) = \frac{\text{gramos}}{M(\text{C})} = \frac{58,5 \text{ g C}}{12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4,875 \text{ moles;}$$

$$\text{Moles de H: } n(\text{H}) = \frac{\text{gramos}}{M(\text{H})} = \frac{4,1 \text{ g H}}{1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4,1 \text{ moles;}$$

$$\text{Moles de N: } n(\text{N}) = \frac{\text{gramos}}{M(\text{N})} = \frac{11,4 \text{ g N}}{14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,814 \text{ moles;}$$

$$\text{Moles de O: } n(\text{O}) = \frac{\text{gramos}}{M(\text{O})} = \frac{26 \text{ g O}}{16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,625 \text{ moles.}$$

Como los subíndices de las fórmulas empírica y molecular no pueden ser números decimales, se dividen los moles anteriores por el más pequeño, resultando:

$$\text{subíndice del C: } \frac{4,875}{0,814} = 5,99 \cong 6; \quad \text{subíndice del H: } \frac{4,1}{0,814} = 5,037 \cong 5;$$

$$\text{subíndice del N: } \frac{0,814}{0,814} = 1; \quad \text{subíndice del O: } \frac{1,625}{0,814} = 1,99 \cong 2.$$

Luego, la fórmula empírica del compuesto es: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.

b) Para determinar la fórmula molecular se necesita conocer la masa molar del compuesto, para lo cual, se despeja su masa molar de la ecuación de estado de los gases ideales, se sustituyen las variables conocidas por sus valores y se opera, obteniéndose:

$$P \cdot V = \frac{g}{M} \cdot R \cdot T \Rightarrow M = \frac{g \cdot R \cdot T}{P \cdot V} = \frac{1,5 \text{ g} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}}{1 \text{ atm} \cdot 0,5 \text{ L}} = 123 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La masa molar de la fórmula empírica es: $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = 123 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, y de la relación entre las masas molares de las fórmulas empírica y molecular se obtiene ésta:

$$M[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_n] = n \cdot M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) \Rightarrow n = \frac{M[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_n]}{M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)} = \frac{123 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{123 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1, \text{ por lo que la}$$

fórmula molecular coincide con la empírica, es decir, la fórmula molecular es $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.

BLOQUE B

CUESTIÓN 1A.- Razona el efecto que tendría sobre el siguiente equilibrio cada uno de los cambios:



- Aumentar la temperatura.
- Aumentar la presión total.
- Añadir oxígeno.
- Eliminar parcialmente HCl (g).
- Añadir un catalizador.

Solución:

a) El aumento de temperatura, suministro de calor, a un sistema en equilibrio, lo desplaza en el sentido en el que el sistema absorbe el calor suministrado, es decir, el equilibrio se desplaza en el sentido endotérmico de la reacción, y por ser ésta tal cual está escrita exotérmica, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

b) Al aumentar la presión disminuye el volumen del reactor, y esta disminución de la capacidad hace que el sistema, para contrarrestar la alteración externa producida, evolucione en el sentido en el que se produce una disminución en el número de moles (Principio de Le Chatelier), es decir, el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

c) Si se añade oxígeno al equilibrio, el aumento de concentración que se produce en uno de los reactivos, provoca un incremento en la reacción entre el HCl y el O₂ que desplaza el equilibrio hacia la formación de los productos de reacción, es decir, hacia la derecha.

d) La eliminación de HCl, uno de los reactivos, provoca una disminución de su concentración e indirectamente un aumento de la concentración de los productos de reacción, por lo que estos aumentan entre sí la reacción desplazando el equilibrio hacia la formación de los reactivos, hacia la izquierda.

e) La adición de un catalizador no afecta para nada al equilibrio, pues esta sustancia sólo sirve para disminuir, si es positivo, o aumentar, si es negativo, la energía de activación del sistema, aumentando o disminuyendo, según sea el caso, la velocidad de reacción y, por tanto, alcanzar el equilibrio en menos tiempo, pero sin influir en él.

CUESTIÓN 1B.- La variación de entalpía de la reacción: $\text{Ag}_2\text{O (s)} \rightarrow 2 \text{Ag (s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{(g)}$ es $\Delta H^\circ = 30,60 \text{ kJ}$. Sabiendo que la variación de entropía de esta reacción es $\Delta S^\circ = 66,04 \text{ J/K}$, y suponiendo que ΔH° y ΔS° permanecen constante con la temperatura, calcula:

- La variación de energía libre de Gibbs a 25 °C, indicando si la reacción es o no espontánea.**
- La temperatura a partir de la cual la reacción es espontánea.**

Solución:

a) La variación de la energía libre de Gibbs se obtiene de la expresión: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$. Llevando a dicha expresión los valores de las variables conocidas y operando se obtiene el valor o variación de la energía libre de Gibbs:

$$\Delta G = 30,60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 66,04 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 10,92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Por ser positivo el incremento de energía libre la reacción no es espontánea.

b) La reacción será espontánea si la energía libre de Gibbs $\Delta G < 0$, y esto sólo se consigue para altas temperaturas, pues en estas condiciones, el producto $T \cdot \Delta S$ es más negativo y supera a ΔH en valor absoluto y, al efectuar la diferencia, el resultado es negativo. En efecto, haciendo $\Delta G = 0$, despejando la temperatura de la expresión $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, sustituyendo las variables conocida por sus valores y operando, resulta:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{30,60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{66,04 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 463,36 \text{ K} \text{ o } 190,36 \text{ }^\circ\text{C}$$

y a partir de esta temperatura la reacción es espontánea, pues $\Delta G < 0$.

CUESTIÓN 2.- Los elementos A, B, C y D tienen de números atómicos 12, 14, 17 y 37, respectivamente.

- Escribe la configuración electrónica de A^{2+} , B, C^- y D.**
- Indica, justificando la respuesta, si las siguientes proposiciones referidas a los elementos anteriores, A, B, C y D son verdaderas o falsas:**
 - El elemento de menor radio atómico es el B.**
 - El elemento D es el que tiene mayor energía de ionización.**
 - El elemento C es el que tiene mayor afinidad electrónica.**
 - Cuando se combinan C y D se forma un compuesto molecular.**

Solución:

a) El catión A^{2+} procede del átomo neutro A que ha perdido los 2 electrones más externo de su capa de valencia, es decir, el catión contiene por ello 10 electrones en su corteza, siendo su configuración electrónica: $\text{A}^{2+}: 1s^2 2s^2 2p^6$, que corresponde a un gas noble, concretamente al Neón.

Un átomo eléctricamente neutro del elemento B, posee en su corteza tantos electrones como dice su número atómico, es decir, 14 electrones, siendo su configuración electrónica: $\text{B}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

El anión C^- proviene del átomo neutro C que ha ganado un electrón en su nivel de valencia, por lo que posee en su corteza un electrón más que el indicado por su número atómico, es decir, posee 18 electrones, siendo su configuración electrónica: $C^-: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Finalmente, la configuración electrónica de un átomo neutro del elemento D, con 37 electrones en su corteza es: $D: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1$.

b) 1º.- El radio atómico es una propiedad periódica que disminuye al avanzar en un período desde la izquierda a la derecha, y aumenta cuando se baja en un grupo.

La razón se encuentra en que al avanzar en el período aumenta la carga nuclear, mientras que el electrón que se va introduciendo lo hace en el mismo nivel energético (capa de valencia), por lo que la fuerza atractiva núcleo-electrón diferenciador se va haciendo cada vez más intensa, provocando en el átomo una disminución de su radio.

El aumento del radio atómico al bajar en un grupo se debe a que, aunque se va incrementando la carga nuclear, los electrones se van situando en niveles cada vez más alejados del núcleo y, por ello, la fuerza atractiva núcleo-electrón va haciéndose cada vez menor provocando el aumento del radio atómico.

La configuración electrónica de los átomos de los elementos A, B, C y D, concretamente A y C, pues las de B y D ya se han escrito en el apartado anterior, son:

A ($Z = 12$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$; C ($Z = 17$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

Luego, los elementos A, B y C se encuentran situados en el mismo período de la tabla periódica, por lo que, según se expuso en la introducción, al disminuir el radio atómico al avanzar en el período de izquierda a derecha, el átomo de menor radio es el C, pues el elemento D se sitúa dos períodos más bajos y, por esta razón, su radio atómico es mayor que el de los átomos anteriores.

2º.- La energía de ionización es una propiedad periódica que aumenta al avanzar en un período y disminuye al bajar en un grupo.

La razón de esta variación se encuentra en que al avanzar en un período, se produce un incremento de la carga nuclear y la ubicación del electrón diferenciador, electrón demás que tiene un átomo de un elemento respecto a otro átomo del elemento anterior, en el mismo nivel energético, lo que se traduce en un aumento de la fuerza atractiva núcleo-electrón y en consecuencia en un aumento de la primera energía de ionización.

Al bajar en un grupo, aunque se incrementa la carga nuclear, los electrones se van situando en niveles cada vez más alejados del núcleo y, por ello, la fuerza atractiva núcleo-electrón va haciéndose cada vez menor y el potencial de ionización disminuye.

Luego, el elemento D no es el que tiene la energía de ionización más alta, pues por ser el que se encuentra más bajo en la tabla periódica le corresponde la energía de ionización más baja.

3º.- La afinidad electrónica es otra propiedad periódica que aumenta al avanzar en un período de izquierda a derecha, y disminuye al bajar en un grupo. Ello es debido a que al avanzar en el período, el aumento de la carga nuclear favorece la fuerza atractiva núcleo-electrón introducido, favoreciéndose en el sentido indicado la aceptación de un electrón en la capa de valencia.

Como al bajar en un grupo aumenta la carga nuclear y el electrón que se gana se sitúa cada vez más alejado del núcleo, al disminuir la fuerza atractiva núcleo-electrón introducido es más difícil que se acepte un electrón en la capa de valencia.

De lo expuesto se deduce que el elemento C, el situado más a la derecha en el período 3º, es el de mayor afinidad electrónica.

4º.- El elemento D es un alcalino, mientras que el C es un halógeno, por lo que en función de la facilidad del primero en formar cationes monopositivos, D^+ , y del segundo aniones mononegativos, C^- , ambos elementos cuando se unen no forman nunca un compuesto molecular, sino uno iónico, cuya fórmula es DC.

BLOQUE A

PROBLEMA 2.- A 400 °C el hidrogenocarbonato de sodio, NaHCO_3 , se descompone parcialmente según el siguiente equilibrio: $\text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Se introduce una cierta cantidad de NaHCO_3 en un recipiente cerrado de 2 L en el que previamente se ha hecho el vacío; se calienta a 400 °C, y cuando se alcanza el equilibrio a la temperatura citada se observa que la presión en el interior del recipiente es de 0,962 atm.

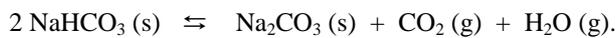
- Calcula el valor de K_c y K_p .
- Calcula la cantidad (en gramos) de NaHCO_3 que se ha descompuesto.
- Si inicialmente hay 1,0 g de NaHCO_3 calcula la cantidad que se habrá descompuesto tras alcanzarse el equilibrio.

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{Na}) = 23 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

$$M(\text{NaHCO}_3) = 84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

a) La reacción de descomposición del hidrogenocarbonato de sodio ajustada es:



Por tratarse de un equilibrio heterogéneo, solamente las sustancias gaseosas intervienen en la constante de equilibrio, y por existir el mismo número de moles de sustancias gaseosas, agua y dióxido de carbono, la presión total en el interior del recipiente es la suma de las presiones parciales de cada gas, es decir, la presión parcial de cada gas es la mitad de la presión total, $\frac{0,962 \text{ atm}}{2} = 0,481 \text{ atm}$, por lo que la constante de equilibrio K_p vale: $K_p = P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}_2} = 0,481 \text{ atm} \cdot 0,481 \text{ atm} = 0,231 \text{ atm}^2$.

De la relación existente entre las constantes de equilibrio K_p y K_c , se determina el valor de ésta. El valor de $\Delta n = \text{moles de productos gaseosos} - \text{moles de reactivos gaseosos} = 2 - 0 = 2$.

$$K_c = \frac{K_p}{(R \cdot T)^{\Delta n}} = \frac{0,231 \text{ atm}^2}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K})^2} = 7,58 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

También se puede resolver el problema calculando los moles de CO_2 y H_2O de la ecuación de estado de los gases ideales; la mitad de ellos es de CO_2 y la otra mitad de H_2O . Conocido los moles y el volumen en el que se encuentran, se halla la concentración de cada uno, se lleva a la expresión de K_c para determinar su valor y de la relación anterior se obtiene el valor de K_p .

b) Del valor de la presión parcial de cualquiera de los dos gases, llevándola a la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo las variables conocidas por sus valores, despejando el número de moles y operando, se obtiene su valor, a partir del cual se determinan los moles y masa del NaHCO_3 que se descomponen. Los moles de H_2O o CO_2 en los que se descompone el NaHCO_3 son:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,481 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K}} = 0,0174 \text{ moles } \text{CO}_2 \text{ o } \text{H}_2\text{O}$$

Como es indiferente tomar los moles de H_2O o CO_2 , pues en la descomposición se produce un mol de cada uno, es decir, por cada 2 moles de NaHCO_3 que se descompone se forma un mol de H_2O y un mol de CO_2 , tomando como sustancia de trabajo el CO_2 y multiplicando sus moles por la relación molar $\text{NaHCO}_3\text{-CO}_2$ y el correspondiente factor de conversión gramos-mol de NaHCO_3 , se obtienen los gramos de sustancia que se descomponen:

$$0,0174 \text{ moles } \text{CO}_2 \cdot \frac{2 \text{ mol } \text{NaHCO}_3}{1 \text{ mol } \text{CO}_2} \cdot \frac{84 \text{ g } \text{NaHCO}_3}{1 \text{ mol } \text{NaHCO}_3} = 2,92 \text{ g de } \text{NaHCO}_3$$

c) En las condiciones expuestas, sea cual sea la cantidad de NaHCO_3 que se introduzca, las K_c y K_p valen lo mismo cuando se alcanza el equilibrio, por lo que la cantidad de NaHCO_3 que se descompone es la que se ha obtenido en el apartado anterior, es decir, 2,92 g, y esta cantidad es superior a la que se propone de partida.

Resultado: a) $K_c = 7,58 \cdot 10^{-5} \text{ M}^2$; $K_p = 0,231 \text{ atm}^2$; b) 2,92 g NaHCO_3 ; c) No hay suficiente.

BLOQUE A

PROBLEMA 3.- El sulfato de cobre, CuSO_4 , se utilizó hace años como aditivo en piscinas para la eliminación de las algas. Este compuesto se puede preparar tratando el cobre metálico con ácido sulfúrico en caliente, según la reacción (no ajustada):

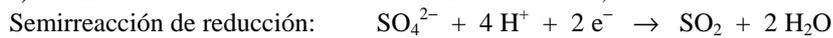
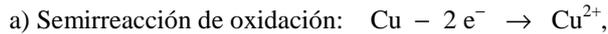


a) Ajusta la reacción molecular.

b) Calcula los mL de ácido sulfúrico de densidad 1,98 g/mL y riqueza del 95 % en peso, necesarios para reaccionar con 10 g de cobre metálico.

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{S}) = 32 \text{ u}$; $A_r(\text{Cu}) = 63,5 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:



Por ser el número de electrones intercambiados en las dos semirreacciones el mismo, se suman y se obtiene la ecuación iónica ajustada:

$\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, y teniendo presente que los 4 H^+ corresponden a 2 moléculas de ácido sulfúrico, la ecuación molecular ajustada es:



b) Los moles de Cu que reaccionan son: $10 \text{ g Cu} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g Cu}} = 0,157 \text{ moles de Cu}$.

Por indicar la reacción que 1 mol de Cu reaccionan con 2 moles de H_2SO_4 , de la disolución ha de tomarse un volumen que lleve disuelto $0,157 \cdot 2 = 0,314$ moles de H_2SO_4 .

La molaridad de la disolución es:

$$1,98 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{95 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = 19,19 \text{ M}.$$

El volumen de esta disolución que contiene disueltos los 0,314 moles de H_2SO_4 es:

$$M = \frac{n}{V} \Rightarrow V = \frac{n}{M} = \frac{0,314 \text{ moles}}{19,19 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,0164 \text{ L} = 16,4 \text{ mL}.$$

Resultado: b) $V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 16,4 \text{ mL}$.

BLOQUE B

CUESTIÓN 1.- La ley de velocidad para la reacción $\text{X} + \text{Y} \rightarrow \text{productos}$, es de primer orden tanto respecto de X como de Y. Cuando la concentración de X es de $0,15 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$ y la de Y es de $0,75 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$, la velocidad de reacción es de $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Calcula:

a) El valor de la constante de velocidad de la reacción.

b) La velocidad de reacción cuando las concentraciones de X e Y son $0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$.

Solución:

a) La expresión de la velocidad de reacción es: $v = k \cdot [\text{X}] \cdot [\text{Y}]$, y despejando la constante de velocidad k, sustituyendo las demás variables por sus valores y operando, sale para k el valor:

$$k = \frac{v}{[\text{X}] \cdot [\text{Y}]} = \frac{4,2 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,15 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,75 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 3,73 \cdot 10^{-2} \text{ moles}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}.$$

b) La velocidad de reacción se obtiene sustituyendo valores y operando en la expresión:

$$v = k \cdot [\text{X}] \cdot [\text{Y}] \Rightarrow v = 3,73 \cdot 10^{-2} \text{ moles}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,5^2 \text{ moles}^2 \cdot \text{L}^{-2} = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

CUESTIÓN 2.- Responde justificando la respuesta a las siguientes cuestiones:

a) Si la configuración electrónica de la capa de valencia de un elemento es $4s^2 3d^{10} 4p^3$, indica a qué período y familia pertenece dicho elemento. ¿Qué estado de oxidación negativo puede tener?

BLOQUE 1

CUESTIÓN 1A.- Sean dos elementos A y B cuyos números atómicos son $Z(A) = 28$ y $Z(B) = 35$. Contesta a las siguientes cuestiones:

- Escribe la configuración electrónica en el estado fundamental de ambos elementos.
- ¿Qué elemento tiene el potencial de ionización más elevado?
- ¿Qué elemento tiene los átomos más pequeños? Razona la respuesta.
- En el caso que los elementos A y B se pudieran combinar para formar un compuesto estable y neutro, ¿cuál es la fórmula más probable del compuesto?

Solución:

a) Las configuraciones electrónicas son:



b) El potencial de ionización es una propiedad periódica que aumenta al avanzar en un período desde la izquierda a la derecha. Se debe, a que al aumentar la carga nuclear e introducirse el electrón que se gana en el mismo nivel energético (capa de valencia), la fuerza atractiva núcleo-electrón diferenciador se va incrementando, por lo que se necesita más energía para arrancar un electrón, es decir, aumenta la energía de ionización. Luego, al encontrarse los elementos A y B en el mismo período, el 4º, el elemento B, por ser el que se encuentra más a la derecha, es el de mayor potencial de ionización.

c) El radio atómico es otra propiedad periódica que disminuye al avanzar en un período hacia la derecha. La razón se encuentra en que al avanzar en el período aumenta la carga nuclear, mientras que el electrón que se va introduciendo lo hace en el mismo nivel energético (capa de valencia), por lo que la fuerza atractiva núcleo-electrón diferenciador se va haciendo cada vez más intensa, provocando en el átomo una disminución de su radio. Luego, el átomo del elemento B, el situado más a la derecha en el período es el de menor tamaño.

d) Cuando dos o más átomos tienden a formar un compuesto neutro, lo hacen compartiendo electrones o ganándolos y cediéndolos. En ambos casos, los átomos adquieren configuración electrónica del gas noble siguiente o anterior, o la configuración electrónica más estable.

Un átomo del elemento de transición A pierde 3 electrones y se transforma en el ión A^{3+} , con 5 electrones d, $3d^5$, (orbital semilleno estable) y 2 electrones s, $4s^2$ (orbital completo estable), mientras que un átomo del elemento B gana un electrón y forma el anión B^- , con la configuración del gas noble Kr. La fórmula del compuesto que se forma es: AB_3 .

BLOQUE 2

PROBLEMA 2A.- Se dispone en el laboratorio de una disolución de ácido nítrico, HNO_3 , del 36 % de riqueza y $1,18 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ de densidad. Teniendo en cuenta que el ácido nítrico es un ácido fuerte, calcula:

- La molaridad de la disolución.
- El pH de la disolución resultante de añadir 5 mL de la disolución de HNO_3 inicial a 600 mL de agua.
- El pH de la disolución resultante de mezclar 125 mL de la disolución de HNO_3 del apartado anterior con 175 mL de una disolución de NaOH de concentración 0,075 M.

DATOS: $A_r(H) = 1 \text{ u}$; $A_r(N) = 14 \text{ u}$; $A_r(O) = 16 \text{ u}$; $K_w = 10^{-14}$.

Solución:

$$M(HNO_3) = 63 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) La molaridad de la disolución de HNO_3 es:

$$1,18 \frac{\text{kg disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ g disolución}}{1 \text{ kg disolución}} \cdot \frac{36 \text{ g } HNO_3}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol } HNO_3}{63 \text{ g } HNO_3} = 6,74 \text{ M}.$$

b) Los 5 mL de la disolución anterior contiene un número de moles que al diluirlos en 600 mL de agua, proporciona a la nueva disolución una nueva concentración, de la que depende el pH.

Los moles de HNO_3 contenidos en los 5 mL de disolución son:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} \Rightarrow \text{moles} = M \cdot V = 6,74 \text{ moles} \cdot 10^{-1} \cdot 0,005 \text{ L} = 0,034 \text{ moles, que al encontrarse}$$

disueltos en un volumen de 605 mL de disolución, adquiere ésta una concentración:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,034 \text{ moles}}{0,605 \text{ L}} = 0,056 \text{ M, que es la concentración de iones } \text{H}_3\text{O}^+, \text{ por ser el ácido}$$

HNO_3 muy fuerte, siendo el pH de la disolución: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,056 = 1,25$.

c) La reacción de neutralización es: $\text{HNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Para comprobar si la reacción es completa o sobra alguno de los reactivos, se obtienen los moles de cada uno de ellos y se comprueba que cumplen con la estequiometría de la reacción. Si la reacción es completa el pH de la disolución resultante será 7, ácida si sobran moles de ácido y básica si lo que sobran son moles de base. La sal NaNO_3 , totalmente ionizada, cuyos iones son ácido conjugado, Na^+ , extremadamente débil y base conjugada, NO_3^- , también muy débil, no sufre hidrólisis, por lo que para nada influye en el pH provocado por el posible exceso de ácido o base.

Moles de HNO_3 mezclados: $n(\text{HNO}_3) = M \cdot V = 0,056 \text{ moles} \cdot 10^{-1} \cdot 0,125 \text{ L} = 0,007 \text{ moles}$;

Moles de NaOH mezclados: $n(\text{NaOH}) = M \cdot V = 0,075 \text{ moles} \cdot 10^{-1} \cdot 0,175 \text{ L} = 0,013 \text{ moles}$.

Como la reacción transcurre consumiéndose 1 mol de base por mol de ácido, los moles de base que se consumen son 0,007 moles, sobrando $0,013 - 0,007 = 0,006$ moles de NaOH , que al encontrarse disueltos en un volumen total de $0,125 + 0,175 = 0,300 \text{ L}$, proporciona a la nueva disolución una

concentración: $M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,006 \text{ moles}}{0,300 \text{ L}} = 0,02 \text{ M, que es la concentración de iones } \text{OH}^-, \text{ por ser}$

la base muy fuerte y estar totalmente ionizada, siendo el pOH de la disolución:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,02 = 1,7, \text{ y el pH: } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,7 = 12,3.$$

Resultado: a) $[\text{HNO}_3] = 6,74 \text{ M}$; b) $\text{pH} = 1,25$; c) $\text{pH} = 12,3$.

BLOQUE 3

CUESTIÓN 3B.- Considera las siguientes semirreacciones redox cuyos potenciales estándar se indican:

<u>Semirreacciones de reducción</u>	<u>E° (V)</u>
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	1,36
$\text{I}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$	0,535
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0,126
$\text{V}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{V}(\text{s})$	-1,18

a) **Identifica el agente oxidante más fuerte.**

b) **Identifica el agente reductor más fuerte.**

c) **Señala, justificando la respuesta, la (s) especie (s) que puede (n) ser reducida (s) por el Pb (s). Escribe la (s) ecuación (es) química (s) correspondiente (s).**

Solución:

a) Para todo par redox, mientras más positivo sea su potencial estándar de reducción, mayor es el carácter oxidante de la especie oxidada de su semirreacción, ocurriendo ésta, preferentemente, en la forma en que se encuentra escrita. Luego, de las semirreacciones propuestas, el agente más oxidante es el Cl_2 .

b) Del mismo modo pero en sentido inverso, para todo par redox, mientras más negativo sea su potencial estándar de reducción, mayor es el carácter reductor de la especie reducida de su semirreacción, ocurriendo ésta, preferentemente, en el sentido contrario al que se encuentra escrita. Luego, el metal V es el agente reductor más fuerte de los propuestos en las semirreacciones de reducción.



Si el potencial de las reacciones es positivo la reacción es espontánea y si es negativo es imposible. El potencial de cada reacción se obtiene de la expresión $E_r^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ$, en la que corresponde el cátodo al par más positivo o menos negativo, y el ánodo al más negativo o menos positivo. Luego: $E_{r1}^\circ = 1,36 \text{ V} - (-0,126) \text{ V} = 1,486 \text{ V}$; $E_{r2}^\circ = 0,535 \text{ V} - (-0,126) \text{ V} = 0,661 \text{ V}$.

BLOQUE 4

PROBLEMA 4A.- Sabiendo que el producto de solubilidad, K_{ps} , del hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, vale a $25\text{ }^\circ\text{C}$ $5,5 \cdot 10^{-6}$, calcula:

- La solubilidad molar del hidróxido.**
- El pH de una disolución saturada de esta sustancia.**
- El volumen de una disolución $0,045\text{ M}$ de HCl que es necesario añadir a 75 mL de una disolución saturada de hidróxido de calcio para neutralizarla.**

Solución:

a) El equilibrio de disociación del hidróxido de calcio es: $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$,

De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la sal en disolución es S , en $\text{moles} \cdot \text{L}^{-1}$, la solubilidad de los iones Ca^{2+} es S , y la de los iones OH^- es $2 \cdot S$.

Del producto de solubilidad: $P_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3$, sustituyendo las variables conocidas por sus valores, despejando S y operando:

$$5,5 \cdot 10^{-6} = 4 \cdot S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{5,5 \cdot 10^{-6}}{4}} = \sqrt[3]{1,375 \cdot 10^{-6}} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

b) La concentración de OH^- es: $[\text{OH}^-] = 2 \cdot 1,1 \cdot 10^{-2} = 2,2 \cdot 10^{-2}\text{ M}$, correspondiendo a la disolución un pOH : $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 2,2 \cdot 10^{-2} = 2 - \log 2,2 = 2 - 0,34 = 1,66$.

El pH de la disolución es: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,66 = 12,34$.

c) Al adicionar HCl a la disolución, todo el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ va reaccionando hasta completar la reacción de neutralización: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, en la que se aprecia como por cada mol de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que reacciona se consumen 2 moles de HCl , por lo que determinando los moles de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que contienen los 75 mL de disolución saturada, y el doble de moles son los que se consumen de HCl , a partir de los cuales se determina el volumen en el que están contenidos.

Moles de $\text{Ca}(\text{OH})_2$: $n[\text{Ca}(\text{OH})_2] = M \cdot V = 1,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,075\text{ L} = 8,25 \cdot 10^{-2} \text{ moles}$, por lo que de HCl se necesitarán consumir $2 \cdot 8,25 \cdot 10^{-2} = 0,165 \text{ moles}$ de HCl , que se encuentran disueltos

en el volumen de disolución: $M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} \Rightarrow V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,165 \text{ moles}}{0,045 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 3,67 \text{ L}$.

Resultado: a) $S = 1,1 \cdot 10^{-2}\text{ M}$; b) $\text{pH} = 12,34$; c) $V(\text{HCl}) = 3,67 \text{ L}$.

BLOQUE 5

CUESTIÓN 5A.- Explica por qué se dice del ozono que es un gas beneficioso pero, al mismo tiempo, también perjudicial para la vida en la Tierra.

Solución:

El ozono es un gas que si se respira, aún en pequeñas concentraciones, es tóxico, provocando o activando enfermedades respiratorias, asma, alergias, etc., pudiendo causar hasta la muerte. A causa de la actividad automovilística e industrial, el ozono se encuentra en concentraciones crecientes en las zonas urbanas de elevado desarrollo.

Entre los efectos beneficiosos que produce el ozono se encuentra:

1º.- Ser un buen agente desinfectante, empleándose en la eliminación de virus y bacterias del aire. En la industria se emplea en depuradoras, y en medicina se utiliza la ozonoterapia.

2º.- Es un filtro que evita el paso de las radiaciones U.V. de longitud de onda inferior a 300 nm , las cuales son perjudiciales para la vida en la superficie terrestre, dejando pasar las de longitud de onda larga que son las que permiten la vida en la Tierra.

3º.- En la industria se emplea como agente en la síntesis de ciertos compuestos orgánicos.

BLOQUE 1

CUESTIÓN 1A.- a) Escribe la configuración electrónica de las siguientes especies en estado fundamental: Cl, P³⁻, Al³⁺.

b) Ordena los elementos químicos P, Na, Si, Mg, S, Ar, Al, Cl, según su primera energía de ionización, razonando la respuesta.

DATOS: Z(P) =15; Z(Na) =11; Z(Si) =14; Z(Mg) =12; Z(S) =16; Z(Ar) =18; Z(Al) =13; Z(Cl) = 17.

Solución:

a) Cl (Z=17): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$; P³⁻ (Z=15): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 p^6$; Al³⁺ (Z=13): $1s^2 2s^2 2p^6$.

b) Energía de ionización es la que hay que suministrar a un átomo neutro, gaseoso y en estado electrónico fundamental, para arrancarle el electrón más externo y convertirlo en un catión monopositivo, gaseoso y en su estado electrónico fundamental.

Esta es una propiedad periódica que aumenta al avanzar en un período de izquierda a derecha y disminuye al bajar en un grupo. El aumento en los períodos se debe a que al avanzar en él, el electrón que se va ganando, electrón diferenciador, se sitúa en el mismo nivel energético, y como el núcleo va incrementando también su carga positiva con un protón por cada lugar que se avanza, el electrón diferenciador se encuentra cada vez más fuertemente retenido por el núcleo, necesiándose por ello, más energía para arrancar el último electrón al avanzar en un período.

La disminución en un grupo se debe a que, aunque aumenta la carga nuclear al bajar en el grupo, el último electrón se sitúa cada vez en un orbital más alejado, siendo la fuerza atractiva núcleo-electrón más externo cada vez más débil necesiándose, por ello, menos energía para arrancar dicho electrón. Luego, por pertenecer los elementos al tercer período, el orden creciente de su primera energía de ionización es: E.I. (Na) < E.I. (Mg) < E.I. (Al) < E.I. (Si) < E.I. (S) < E.I. (Cl) < E.I. (Ar).

BLOQUE 2

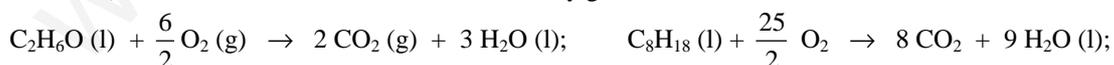
PROBLEMA 2B.- El etanol, CH₃CH₂OH (l), está siendo considerado como un posible sustituto de los combustibles fósiles tales como el octano, C₈H₁₈ (l), componente mayoritario de la gasolina. Teniendo en cuenta que la combustión del etanol como del octano, da lugar a CO₂ (g) y H₂O (l), calcula:

- La entalpía correspondiente a la combustión de 1 mol de etanol y 1 mol de octano.
- La cantidad de energía en forma de calor que desprenderá al quemarse 1 gramo de etanol y compárala con la que desprende la combustión de 1 gramo de octano.
- La cantidad de energía en forma de calor que se desprende en cada una de las reacciones de combustión (de etanol y de octano) por cada mol de CO₂ que se produce.

DATOS: ΔH_f° [CH₃CH₂OH (l)] = -277,7 kJ · mol⁻¹; ΔH_f° [C₈H₁₈ (l)] = -250,1 kJ · mol⁻¹; ΔH_f° [CO₂ (g)] = -393,5 kJ · mol⁻¹; ΔH_f° [H₂O (l)] = -285,8 kJ · mol⁻¹; A_r (H) = 1 u; A_r (C) = 12 u; A_r(O) = 16 u.

Solución:

a) Las reacciones de combustión del etanol y gasolina son:



La entalpía de las reacciones de combustión se obtiene de la expresión:

$$\Delta H_r^\circ = \sum n \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum m \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos};$$

$$\Delta H_r^\circ (C_2H_6O) = 2 \cdot (-393,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 3 \cdot (-285,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-277,7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1366,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta H_r^\circ (C_8H_{18}) = 8 \cdot (-393,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 9 \cdot (-285,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-250,1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -5470,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) Para determinar el calor que se desprende al quemar 1 g de etanol y 1 g de gasolina, se multiplica la masa por la relación mol-gramos y por la relación ΔH_c -mol de etanol y gasolina en cada

$$\text{reacción: } 1 \text{ g } C_2H_6O \cdot \frac{1 \text{ mol } C_2H_6O}{46 \text{ g } C_2H_6O} \cdot \frac{-1366,7 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_2H_6O} = -29,71 \text{ kJ}.$$

$$1 \text{ g } C_8H_{18} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_8H_{18}}{114 \text{ g } C_8H_{18}} \cdot \frac{-5470,1 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_8H_{18}} = -47,98 \text{ kJ}.$$

c) De las reacciones de combustión se deduce que por cada 2 y 8 moles de CO_2 que se desprenden, respectivamente, se producen $-1366,7 \text{ kJ}$ y $-5470,1 \text{ kJ}$, por lo que para obtener el calor desprendido por mol de CO_2 producido, basta con dividir por 2 y 8 los correspondientes calores de combustión del apartado a), es decir:

$$-1366,7 \text{ kJ} \cdot \frac{1}{2} = -683,35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ de } CO_2 \text{ desprendido en la combustión del etanol};$$

$$-5470,1 \text{ kJ} \cdot \frac{1}{8} = -683,76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ de } CO_2 \text{ desprendido en la combustión de la gasolina}.$$

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ (C_2H_6O) = -1366,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_r^\circ (C_8H_{18}) = -5470,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
b) $(C_2H_6O) = -29,71 \text{ kJ}$; $(C_8H_{18}) = -47,98 \text{ kJ}$; c) $(C_2H_6O) = -683,35 \text{ kJ}$; $(C_8H_{18}) = -683,76 \text{ kJ}$.

BLOQUE 3

CUESTIÓN 3A.- Para el equilibrio: $SnO_2 (s) + 2 H_2 (g) \rightleftharpoons Sn (s) + 2 H_2O (g)$, K_p vale a 400 K $2,54 \cdot 10^{-7}$ y su valor es de $8,67 \cdot 10^{-5}$ cuando la temperatura de trabajo es de 500 K . Contesta de forma razonada si, para conseguir mayor producción de estaño, serán favorables las siguientes condiciones:

a) Aumentar la temperatura de trabajo.

b) Aumentar el volumen del reactor.

c) Aumentar la cantidad de hidrógeno.

d) Añadir un catalizador al equilibrio.

Solución:

a) El valor de la constante de equilibrio en función de las presiones de productos y reactivos es:

$$K_p = \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2}, \text{ por lo que si al aumentar la temperatura se incrementa el valor de } K_p, \text{ ello indica}$$

que se ha producido un aumento de la cantidad de $H_2O (g)$, lo que pone de manifiesto que el equilibrio se ha desplazado hacia la derecha, deduciéndose, por tanto, que un aumento de la temperatura provoca una mayor producción de estaño.

b) Un aumento del volumen del reactor provoca que el equilibrio se desplaza en el sentido en el que aparece un mayor número de moles, más cantidad de materia, pero como dicho número de moles es el mismo para reactivos y productos, el equilibrio no se altera y, por tanto, no se produce aumento ni disminución en la producción de estaño.

c) Si se aumenta la cantidad de hidrógeno, el sistema contrarresta la alteración que se produce aumentando la reacción del $H_2 (g)$ y $SnO_2 (s)$ para generar más $Sn (s)$ y $H_2O (g)$ hasta alcanzar un nuevo equilibrio; el sistema se desplaza hacia la derecha aumentando, por tanto, la producción de estaño.

d) La adición de un catalizador no modifica el equilibrio del sistema, pues ésta sustancia sólo sirve para incrementar la velocidad de una reacción, por lo que su adición, al aumentar la velocidad de las reacciones directa e inversa, únicamente sirve para que el equilibrio se alcance más rápidamente.

BLOQUE 4

PROBLEMA 4A.- La formamida, $HCONH_2$, es un compuesto orgánico de gran importancia en la obtención de fármacos y fertilizantes agrícolas. A altas temperaturas, la formamida se disocia en amoníaco, NH_3 , y monóxido de carbono, CO , de acuerdo al equilibrio:



En un recipiente de almacenamiento industrial de 200 L (en el que previamente se ha hecho el vacío) manteniendo la temperatura de 400 K se añade formamida hasta que la presión inicial en su interior es de $1,45 \text{ atm}$. Calcula:

a) Las cantidades de formamida, amoníaco y monóxido de carbono que contiene el recipiente una vez alcanzado el equilibrio.

BLOQUE 1

CUESTIÓN 1A.- Explica razonadamente, justificando la respuesta, si son ciertas las afirmaciones siguientes:

- El Cl_2O es una molécula apolar.
- La primera energía de ionización del potasio es menor que la del litio.
- El triyoduro de boro, BI_3 , es de geometría triangular plana, mientras que el triyoduro de fósforo, PI_3 , es piramidal trigonal.

Solución:

a) Falsa. La estructura de Lewis para la molécula es $\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}$ y la existencia en el átomo de

oxígeno, átomo central de la molécula, con dos pares de electrones libres, induce a que su geometría sea angular, debido a la orientación en el espacio de los pares de electrones enlazantes y libres, para conseguir que la repulsión entre ellos sea mínima. Esto, unido a que los enlaces $\text{Cl} - \text{O}$ son polares, hace que el momento dipolar resultante de la molécula sea distinto de cero y, por tanto, que la molécula sea polar.

b) Verdadera. El potasio y el litio son dos metales alcalinos que se encuentran situados en el primer grupo del sistema periódico. El litio aparece en el período segundo y el potasio en el cuarto, por lo que, debido a que el último electrón se encuentra mucho más alejado del núcleo en el potasio que en el litio, la fuerza atractiva núcleo-electrón más externo es mucho menor en el potasio que en el litio, necesitándose, por ello, mucha menos energía para arrancar el electrón del potasio que del litio.

c) Verdadera. En el triyoduro de boro el átomo central no posee ningún par de electrones libres, por lo que, la orientación en el espacio de los pares de electrones enlazantes se dirige hacia los vértices de un triángulo equilátero siendo, por ello la geometría de la molécula plana triangular.

Por el contrario el fósforo, en la molécula triyoduro de fósforo, aparece con un par de electrones no compartido, lo que provoca que la orientación de los pares de electrones enlazantes y libres se dirijan, partiendo del fósforo, hacia los vértices de un tetraedro. En los vértices de la base se ubican los átomos de yodo y en el superior el par de electrones no compartido, lo que proporciona a la molécula la geometría piramidal trigonal.

BLOQUE 2

PROBLEMA 2B.- La urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, es un compuesto de gran importancia industrial en la fabricación de fertilizantes. Se obtiene haciendo reaccionar amoníaco, NH_3 , con dióxido de carbono, CO_2 , de acuerdo con la reacción: $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Calcula:

- La cantidad de urea (en gramos) que se obtendría al hacer reaccionar 30,6 g de amoníaco con 30,6 g de dióxido de carbono.
- La cantidad (en gramos) del reactivo inicialmente presente en exceso que permanece sin reaccionar una vez se ha completado la reacción.
- La cantidad (en Kg) de amoníaco necesaria para producir 1.000 Kg de urea al reaccionar con un exceso de dióxido de carbono.

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

$M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) Los moles de amoníaco y dióxido de carbono que se hacen reaccionar son:

$$n(\text{NH}_3) = 30,6 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{NH}_3}{17 \text{ g } \text{NH}_3} = 1,8 \text{ moles}; \quad n(\text{CO}_2) = 30,6 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{CO}_2}{44 \text{ g } \text{CO}_2} = 0,7 \text{ moles}.$$

La reacción ajustada es: $2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Al transcurrir la reacción consumiéndose 2 moles de NH_3 y uno de CO_2 , es obvio, que si se parte de 1,8 moles de NH_3 se necesitarían 0,9 moles de CO_2 para que la reacción fuera completa, pero si sólo se dispone de 0,7 moles de CO_2 , reacciona todo el CO_2 (reactivo limitante) y queda sin reaccionar de NH_3 , $1,8 - 2 \cdot 0,7 = 0,4$ moles.

Luego, si 1 mol de CO_2 produce 1 mol de urea $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$, los gramos de urea que se obtienen de los 0,7 moles de CO_2 son: $0,7 \text{ moles } \text{CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{CO}(\text{NH}_2)_2}{1 \text{ mol } \text{CO}_2} \cdot \frac{60 \text{ g } \text{CO}(\text{NH}_2)_2}{1 \text{ mol } \text{CO}(\text{NH}_2)_2} = 42 \text{ g } \text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

b) Inicialmente se encuentra en exceso el amoniaco, concretamente 0,4 moles, siendo los gramos que le corresponden: $0,4 \text{ moles } \text{NH}_3 \cdot \frac{17 \text{ g } \text{NH}_3}{1 \text{ mol } \text{NH}_3} = 6,8 \text{ g } \text{NH}_3$.

c) Si se quieren obtener 1.000 Kg de urea, la cantidad de NH_3 que se necesita utilizar es:
 $1.000 \text{ Kg urea} \cdot \frac{1.000 \text{ g urea}}{1 \text{ Kg urea}} \cdot \frac{1 \text{ mol urea}}{60 \text{ g urea}} \cdot \frac{2 \text{ moles } \text{NH}_3}{1 \text{ mol urea}} \cdot \frac{17 \text{ g } \text{NH}_3}{1 \text{ mol } \text{NH}_3} \cdot \frac{1 \text{ Kg } \text{NH}_3}{1.000 \text{ g } \text{NH}_3} = 566,67 \text{ Kg } \text{NH}_3$.

Resultado: a) 42 g $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; b) 6,8 g NH_3 ; c) 566,67 Kg.

BLOQUE 3

CUESTIÓN 3A.- Considerando los metales Zn, Mg, Pb y Fe:

a) **Ordénalos de mayor a menor facilidad de oxidación.**

b) **¿Cuál de estos metales puede reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+} , pero no al Fe^{2+} a Fe?**

Justifica las respuestas.

DATOS: $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$.

Solución:

a) Es sabido que mientras más negativo, o menos positivo, es el potencial estándar de reducción de un par redox, mayor es el poder reductor de la forma reducida del par, es decir, con más facilidad se oxida (pierde electrones), por lo que el orden de mayor a menor facilidad de oxidación de los metales propuestos, según los valores dados de potenciales estándar de reducción es: $\text{Mg} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Pb}$.

b) De lo expuesto en el apartado anterior, sólo el Pb, debido al valor del potencial estándar de reducción de su par, más negativo, puede reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+} y no al Fe^{2+} a Fe, pues el potencial estándar de reducción de este par es más negativo que el del plomo y se produciría la reducción del Pb^{2+} a Pb.

BLOQUE 4

PROBLEMA 4B.- Cuando el óxido de mercurio sólido, HgO (s), se calienta en un recipiente cerrado en el que se ha hecho el vacío, se disocia reversiblemente en vapor mercurio y oxígeno de acuerdo con el equilibrio: $2 \text{ HgO} (\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{ Hg} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$. Si tras alcanzarse el equilibrio la presión total es 0,185 atm a 380 °C, calcula:

a) **Las presiones parciales de cada uno de los componentes gaseosos.**

b) **Las concentraciones molares de los mismos.**

c) **El valor de las constantes de equilibrio K_c y K_p .**

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) Al tratarse de un equilibrio heterogéneo, la presión total en el equilibrio es la suma de las presiones parciales de las especies gaseosas. Como las especies gaseosas son los productos de reacción Hg (g) del que se forman 2 moles y O_2 (g) del que se forma un mol, es fácil comprender que la presión del mercurio es doble que la del oxígeno, por lo que sus presiones parciales son:

$$P_{\text{Hg}} + P_{\text{O}_2} = P_{\text{eq}} \Rightarrow 2 \cdot P_{\text{O}_2} + P_{\text{O}_2} = 0,185 \text{ atm} \Rightarrow 3 \cdot P_{\text{O}_2} = 0,185 \text{ atm} \Rightarrow P_{\text{O}_2} = \frac{0,185}{3} = 0,062 \text{ atm y la}$$

$$P_{\text{Hg}} = 2 \cdot P_{\text{O}_2} = 2 \cdot 0,062 \text{ atm} = 0,124 \text{ atm.}$$

b) Los moles de mercurio y oxígeno que se obtiene por descomposición del óxido de mercurio sólido son, aplicando la ecuación de los gases ideales a cada gas:

$$n_{\text{Hg}} = \frac{P_{\text{Hg}} \cdot V}{R \cdot T}; \quad n_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{O}_2} \cdot V}{R \cdot T}; \quad \text{y como } P_{\text{Hg}} = 2 \cdot P_{\text{O}_2}, \text{ sustituyendo en la expresión de los moles de}$$

$$\text{Hg su presión parcial por } 2 \cdot P_{\text{O}_2} \text{ se tiene: } n_{\text{Hg}} = \frac{2 \cdot P_{\text{O}_2} \cdot V}{R \cdot T}.$$

Las concentraciones molares de las especies es el número de moles por litro, por lo que sus

$$\text{valores son: } [\text{Hg}] = \frac{\text{moles}}{\text{litro}} = \frac{\frac{2 \cdot P_{\text{O}_2} \cdot V}{R \cdot T}}{V} = \frac{2 \cdot P_{\text{O}_2}}{R \cdot T} = \frac{2 \cdot 0,062 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 653 \text{ K}} = 0,0023 \text{ M.}$$

$$[\text{O}_2] = \frac{\text{moles}}{\text{litro}} = \frac{\frac{P_{\text{O}_2} \cdot V}{R \cdot T}}{V} = \frac{P_{\text{O}_2}}{R \cdot T} = \frac{0,062 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 653 \text{ K}} = 0,0012 \text{ M.}$$

c) Llevando a la constante de equilibrio, K_c , las concentración obtenidas anteriormente se tiene: $K_c = [\text{Hg}]^2 \cdot [\text{O}_2] = 0,0023^2 \cdot 0,0012 = 6,35 \cdot 10^{-9}$.

Del mismo modo, llevando a la constante de equilibrio, K_p , los valores obtenidos en el apartado a), se tiene: $K_p = P_{\text{Hg}}^2 \cdot P_{\text{O}_2} = 0,124^2 \cdot 0,062 = 9,53 \cdot 10^{-4}$.

También se llega a este valor aplicando la relación entre K_c y K_p , es decir, $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, siendo Δn = suma de los moles gaseosos de los productos menos suma de los moles gaseosos de los reactivos = 3. **INTÉNTALO.**

Resultado: a) $P_p(\text{Hg}) = 0,124 \text{ atm}$; $P_p(\text{O}_2) = 0,062 \text{ atm}$; b) $[\text{Hg}] = 0,0023 \text{ M}$; $[\text{O}_2] = 0,0012 \text{ M}$;
c) $K_c = 6,35 \cdot 10^{-9}$; $K_p = 9,53 \cdot 10^{-4}$.

BLOQUE 5

CUESTIÓN 5B.- Completa las siguientes reacciones orgánicas indicando el nombre de todos los compuestos que en ellas aparecen.

- $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow$
- $\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{Cl} + \text{KOH} (\text{ac}) \rightarrow$
- $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow$
- $n \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + (\text{catalizador} + \text{calor}) \rightarrow$

Solución:

- $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
propeno propano
- $\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH}$
acetato de metilo ácido acético metanol
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{Cl} + \text{KOH} (\text{ac}) \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} + \text{KCl}$
Cloruro de etilo Hidróxido 1-propanol cloruro de potasio
de potasio
- $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CHCl} - \text{CH}_3$
2 - buteno Cloro 2,3 - diclorobutano
- $n \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + (\text{catalizador} + \text{calor}) \rightarrow (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n -$
eteno polietileno (polímero)

EL EXAMEN DE JUNIO DEL 2010 SE ENCUENTRA DISPONIBLE PARA SU USO. Pide por correo electrónico la materia que necesites y la tendrás de inmediato.

www.yoquieroaprobar.es

EL EXAMEN DE JUNIO DEL 2011 SE ENCUENTRA DISPONIBLE PARA SU USO.

Debido a que estoy de vacaciones en la playa y no tengo Internet, atenderé las peticiones que se me hagan los miércoles de cada semana, y a partir de primeros de septiembre.

www.yoquieroaprobar.es

El examen de junio del 2012 se encuentra a vuestra disposición. Pedídmelo y pronto os lo enviaré.

www.yoquieroaprobar.es

OPCIÓN A

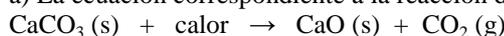
PROBLEMA 1.- La descomposición de la piedra caliza, CaCO_3 (s), en cal viva, CaO (s), y CO_2 (g), se realiza en un horno de gas.

- Escribe la reacción ajustada de la descomposición de la caliza y calcula la energía, en forma de calor, necesaria para obtener 1.000 kg de cal viva, CaO (s), por descomposición de la cantidad adecuada de CaCO_3 (s).
- Si el calor proporcionado al horno en el apartado anterior proviene de la combustión del butano, C_4H_{10} (g), ¿qué cantidad de butano (en kg) será necesario quemar para la obtención de los 1.000 kg de cal viva, CaO (s).

DATOS: A_r (H) = 1 u; A_r (C) = 12 u; A_r (O) = 16 u; A_r (Ca) = 40 u; $\Delta H_f^\circ [\text{CaCO}_3$ (s)] = - 1.207 kJ · mol⁻¹; $\Delta H_f^\circ [\text{CaO}$ (s)] = - 635 kJ · mol⁻¹; $\Delta H_f^\circ [\text{CO}_2$ (g)] = - 393,5 kJ · mol⁻¹; $\Delta H_f^\circ [\text{C}_4\text{H}_{10}$ (g)] = - 125,6 kJ · mol⁻¹; $\Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O}$ (l)] = - 285,8 kJ · mol⁻¹.

Solución:

a) La ecuación correspondiente a la reacción de descomposición de la piedra caliza es:



La entalpía estándar de combustión se obtiene de la expresión:

$$\Delta H_c^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = \Delta H_f^\circ [\text{CaO}]$$
 (s) + $\Delta H_f^\circ [\text{CO}_2]$ (g) - $\Delta H_f^\circ [\text{CaCO}_3$ (s)] = (- 393,5) kJ · mol⁻¹ + (- 635) kJ · mol⁻¹ - (- 1.207) kJ · mol⁻¹ = 178,5 kJ · mol⁻¹.

Los moles de cal viva que se obtienen son: $1.000 \text{ kg} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{56 \text{ g}} = 17.857,14$ moles; y como

cada mol de cal viva que se obtiene necesita consumir 178,5 kJ, el calor que se precisa es:

$$Q = 17.857,14 \text{ moles} \cdot \frac{178,5 \text{ kJ}}{\text{mol}} = 3187499,49 \text{ kJ}.$$

b) La ecuación de la combustión del butano es: C_4H_{10} (g) + $\frac{13}{2}$ O₂ (g) → 4 CO₂ (g) + 5 H₂O (l).

La entalpía de estándar de combustión se obtiene de la ecuación:

$$\Delta H_c^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = 5 \cdot \Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O}]$$
 (l) + 4 · $\Delta H_f^\circ [\text{CO}_2]$ (g) - $\Delta H_f^\circ [\text{C}_4\text{H}_{10}$ (g)], puesto que los elementos simples no poseen entalpía estándar de formación. Su valor es: $\Delta H_c^\circ = 5 \cdot (- 285,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 4 \cdot (- 393,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (- 125,6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = - 2877,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Luego, para producir el calor que se necesita para obtener los 1.000 kg de cal viva se necesitara

$$\text{la masa de butano: } 3187499,49 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{C}_4\text{H}_{10}}{2877,4 \text{ kJ}} \cdot \frac{58 \text{ g } \text{C}_4\text{H}_{10}}{1 \text{ mol } \text{C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1.000 \text{ g}} = 64,25 \text{ kg}.$$

Resultado: a) Q = 3187499,49 kJ; b) 64,25 kg.

PROBLEMA 2.- A 182 °C el pentacloruro de antimonio, SbCl_5 (g), se disocia parcialmente según el siguiente equilibrio: SbCl_5 (g) ⇌ SbCl_3 (g) + Cl_2 (g). Se introduce cierta cantidad de SbCl_5 (g) en un recipiente cerrado, en el que previamente se ha hecho el vacío, y se calienta a 182 °C. Cuando se alcanza el equilibrio, a la citada temperatura, la presión total en el interior del recipiente es de 1 atm y el grado de disociación del SbCl_5 (g) es del 29,8 %.

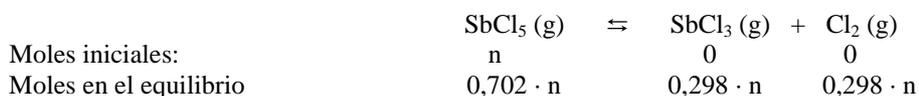
- Calcula el valor de K_p y K_c .
- Si cuando se alcanza el equilibrio, a la citada temperatura, el SbCl_5 (g) se ha disociado al 60 %, ¿cuál será la presión total en el interior del recipiente?

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) Considerando n moles iniciales de SbCl_5 , al disociarse el 29,8 % quedan sin disociar el 70,2 % y se formarán el 29,8 % de moles de SbCl_3 y de moles de Cl_2 , es decir, quedarán si disociar $0,702 \cdot n$ moles de SbCl_5 y se formarán $0,298 \cdot n$ moles de SbCl_3 y $0,298 \cdot n$ moles de Cl_2 .

Esquemáticamente, los moles iniciales y en el equilibrio son:



Las fracciones molares de cada una de las especies en el equilibrio, siendo los moles totales $1,298 \cdot n$, son: $\chi(\text{SbCl}_5) = \frac{0,702 \cdot n}{1,298 \cdot n} = 0,54$; $\chi(\text{SbCl}_3) = \chi(\text{Cl}_2) = \frac{0,298 \cdot n}{1,298 \cdot n} = 0,23$, y sus presiones correspondientes parciales son: $P_p(\text{SbCl}_5) = \chi(\text{SbCl}_5) \cdot P_t = 0,54 \cdot 1,0 \text{ atm} = 0,54 \text{ atm}$; $P_p(\text{SbCl}_3) = P_p(\text{Cl}_2) = 0,23 \cdot 1,0 \text{ atm} = 0,23 \text{ atm}$.

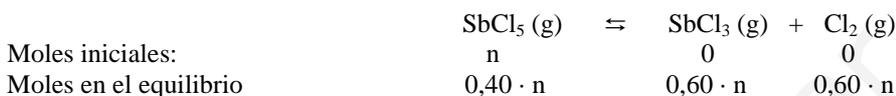
Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de equilibrio K_p se obtiene el valor:

$$K_p = \frac{P_p(\text{SbCl}_3) \cdot P_p(\text{Cl}_2)}{P_p(\text{SbCl}_5)} = \frac{0,23^2}{0,54} = 0,098.$$

De la relación entre K_p y K_c se obtiene el valor de K_c :

$$K_c = \frac{K_p}{(R \cdot T)^{\Delta n}}, \text{ y como } \Delta n = 1, K_c = \frac{0,098 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 455 \text{ K}} = 2,6 \cdot 10^{-3}.$$

b) Repitiendo el proceso para el nuevo grado de disociación:



Las fracciones molares de cada una de las especies en el equilibrio, siendo los moles totales $1,6 \cdot n$, son:

$$\chi(\text{SbCl}_5) = \frac{0,4 \cdot n}{1,6 \cdot n} = 0,25; \quad \chi(\text{SbCl}_3) = \chi(\text{Cl}_2) = \frac{0,6 \cdot n}{1,6 \cdot n} = 0,375, \text{ y sus presiones parciales:}$$

$$P_p(\text{SbCl}_5) = \chi(\text{SbCl}_5) \cdot P_t = 0,25 \cdot P_t; \quad P_p(\text{SbCl}_3) = P_p(\text{Cl}_2) = \chi(\text{SbCl}_3) \cdot P_t = \chi(\text{Cl}_2) \cdot P_t = 0,375 \cdot P_t.$$

Al mantenerse constante la temperatura el valor de K_p es el mismo, luego:

$$K_p = \frac{P_p(\text{SbCl}_3) \cdot P_p(\text{Cl}_2)}{P_p(\text{SbCl}_5)} \Rightarrow 0,098 = \frac{0,375^2 \cdot P_t^2}{0,25 \cdot P_t} \Rightarrow P_t = \frac{0,098 \cdot 0,25}{0,375^2} = 0,174 \text{ atm}.$$

Resultado: a) $K_p = 0,098 \text{ atm}$; $K_c = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; b) $P_t = 0,174 \text{ atm}$.

CUESTIÓN 3.- Para la reacción $\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$, la ley de velocidad es: $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$. Cuando las concentraciones iniciales son $[\text{NO}]_0 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ y $[\text{O}_2]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la velocidad inicial de reacción es $26,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

- a) **Determina las unidades de la constante de velocidad k .**
- b) **Calcula el valor de la constante de velocidad, k , de la reacción.**
- c) **Calcula la velocidad de reacción si las concentraciones iniciales son $[\text{NO}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ y $[\text{O}_2]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.**

Solución:

$$\text{a) La constante de velocidad es: } k = \frac{v}{(\text{NO})^2 \cdot (\text{O}_2)} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

$$\text{b) } k = \frac{v}{(\text{NO})^2 \cdot (\text{O}_2)} = \frac{26,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{4 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 6,5 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

$$\text{c) } v = 6,5 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- El titanio es un metal con numerosas aplicaciones debido a su baja densidad y resistencia a la corrosión. La primera etapa en la obtención del titanio es la conversión de la mena rutilo, $\text{TiO}_2(\text{s})$, en tetracloruro de titanio, $\text{TiCl}_4(\text{g})$, mediante reacción con carbono y cloro, de acuerdo con la siguiente reacción:



- a) **Ajusta la reacción y calcula los gramos de TiCl_4 que se obtendrán al hacer reaccionar 500 g de una mena de TiO_2 del 85,3 % de riqueza, y 426,6 g de cloro y en presencia de un exceso de carbono.**

- b) Si la reacción anterior se lleva a cabo en un horno de 125 L de volumen, cuya temperatura se mantiene a 800 °C, ¿cuál será la presión en su interior cuando finalice la reacción?

DATOS: $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{Ti}) = 47,9 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Solución:

a) La ecuación ajustada es: $\text{TiO}_2(\text{s}) + 2 \text{C}(\text{s}) + 2 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{TiCl}_4(\text{g}) + 2 \text{CO}(\text{g})$.

Los moles de TiO_2 que se utilizan son: $500 \text{ g mena} \cdot \frac{85 \text{ g TiO}_2}{100 \text{ g mena}} \cdot \frac{1 \text{ mol TiO}_2}{79,9 \text{ g TiO}_2} = 5,32 \text{ moles}$, y

los que se emplean de Cl_2 son: $426,6 \text{ g Cl}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{71 \text{ g Cl}_2} = 6 \text{ moles}$.

Al reaccionar, según la estequiometría de la ecuación química, 1 mol de TiO_2 con 2 moles de Cl_2 , y producir 1 mol de TiCl_4 , el Cl_2 , reactivo limitante, por no cumplir la relación estequiométrica con el TiCl_4 , es el que determina la cantidad de TiCl_4 que se obtiene. Su masa es:

$$6 \text{ moles Cl}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol TiCl}_4}{2 \text{ moles Cl}_2} \cdot \frac{189,9 \text{ g TiCl}_4}{1 \text{ mol TiCl}_4} = 569,7 \text{ g TiCl}_4.$$

b) Al finalizar la reacción solo aparecen los moles de CO_2 y de TiCl_4 , que serán en total 9 moles, 6 de CO_2 y 3 de TiCl_4 , según la estequiometría de la ecuación, por lo que la presión en el interior del

horno será: $P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{9 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 1.073 \text{ K}}{125 \text{ L}} = 6,33 \text{ atm}$.

Resultado: a) 569,7 g TiCl_4 ; b) 6,33 atm.

PROBLEMA 2.- El yodo, $\text{I}_2(\text{s})$, es poco soluble en agua. Sin embargo, en presencia de ión yoduro, $\text{I}^-(\text{ac})$, aumenta su solubilidad debido a la formación del ión triyoduro, $\text{I}_3^-(\text{ac})$, de acuerdo con el siguiente equilibrio: $\text{I}_2(\text{ac}) + \text{I}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{I}_3^-(\text{ac})$; $K_c = 720$.

Si a 50 mL de una disolución 0,025 M de yoduro, $\text{I}^-(\text{ac})$, se le añaden 0,1586 g de yodo, $\text{I}_2(\text{s})$, calcula:

- La concentración de cada una de las especies presentes en la disolución una vez se alcance el equilibrio.
- Si una vez alcanzado el equilibrio del apartado a) se añaden 0,0635 g de $\text{I}_2(\text{s})$, a los 50 mL de la mezcla anterior, ¿cuál será la concentración de yodo cuando se alcance el nuevo equilibrio?

DATOS: $A_r(\text{I}) = 126,9 \text{ u}$.

Nota: se supone que la adición de sólido no modifica el volumen de la disolución.

Solución:

a) Los moles de yodo que se adicionan a la disolución de yoduro es:

$$n = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{0,1586 \text{ g}}{253,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ moles de I}_2, \text{ que al encontrarse disueltos en 50}$$

mL de disolución adquiere la concentración: $M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{6,25 \cdot 10^{-4} \text{ moles}}{0,050 \text{ L}} = 0,0125 \text{ M}$.

Llamando "x" a la concentración de yoduro y de yodo que reaccionan, se tiene la concentración de cada una de las especies en el equilibrio:

	$\text{I}^-(\text{ac})$	+	$\text{I}_2(\text{ac})$	\rightleftharpoons	$\text{I}_3^-(\text{ac})$
Concentración al inicio:	0,025		0,0125		0
Concentración en el equilibrio:	$0,025 - x$		$0,0125 - x$		x

Llevando estos valores a la constante de equilibrio y operando se obtiene el valor de x.

$$K_c = \frac{(\text{I}_3^-)}{(\text{I}^-) \cdot (\text{I}_2)} \Rightarrow 720 = \frac{x}{(0,025 - x) \cdot (0,0125 - x)} \Rightarrow 720 \cdot x^2 - 28 \cdot x + 0,225 = 0, \text{ que resuelta}$$

da dos soluciones, $x_1 = 0,027 \text{ M}$ que es imposible por ser un valor superior al de la concentración de ión yoduro inicial, y $x_2 = 0,0113 \text{ M}$ que es la correcta.

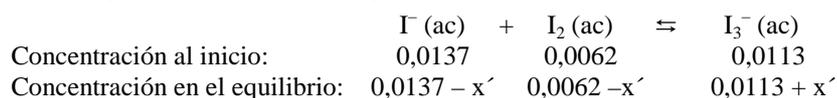
Las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio son:

$$[\text{I}^-] = 0,025 - 0,0113 = 0,0137 \text{ M}; \quad [\text{I}_2] = 0,0125 - 0,0113 = 0,0012 \text{ M}; \quad [\text{I}_3^-] = 0,0113 \text{ M}.$$

b) Los moles de yodo que se adicionan son: $n' = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{0,0635 \text{ g}}{253,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$,

y los que se encuentran disueltos $n = M \cdot V = 0,0012 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,00006 \text{ moles}$, siendo la nueva concentración de yodo en la disolución: $[\text{I}_2] = \frac{(0,00006 + 0,00025) \text{ moles}}{0,05 \text{ L}} = 0,0062 \text{ M}$.

Llamando "x'" a la concentración de yoduro y de yodo que reaccionan, la concentración de cada una de las especies al inicio y en el equilibrio son:



Llevando estos valores a la constante de equilibrio y operando se obtiene el valor de x.

$$K_c = \frac{(\text{I}_3^-)}{(\text{I}^-) \cdot (\text{I}_2)} \Rightarrow 720 = \frac{0,0113 + x'}{(0,0137 - x') \cdot (0,0062 - x')} \Rightarrow 720 \cdot x'^2 - 28 \cdot x' + 0,225 = 0, \text{ que resuelta}$$

produce las soluciones $x_1' = 0,0173 \text{ M}$ imposible por ser superior a la inicial de yoduro, y $x_2' = 0,004 \text{ M}$ que es la real. Luego, la concentración de yodo en el nuevo equilibrio es:

$$[\text{I}_2] = 0,0062 - 0,004 = 0,0022 \text{ M}.$$

Resultado: a) $[\text{I}^-] = 0,0137 \text{ M}$; $[\text{I}_2] = 0,0012 \text{ M}$; $[\text{I}_3^-] = 0,0113 \text{ M}$; b) $[\text{I}_2] = 0,0022 \text{ M}$.

BLOQUE A

PROBLEMA 1.- La pirita es un mineral cuyo componente mayoritario es el sulfuro de hierro (II). La tostación de la pirita (calentamiento a alta temperatura) da lugar a óxido de hierro (III) y dióxido de azufre, de acuerdo con la reacción (no ajustada): $\text{FeS (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (s)} + \text{SO}_2 \text{ (g)}$. Calcula:

- La pureza de una cierta muestra de pirita si la tostación de 5,765 g produce 4,357 g de Fe_2O_3 .
- Finalmente, el dióxido de azufre obtenido se utiliza en la síntesis del ácido sulfúrico según la reacción (no ajustada): $\text{SO}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (l)}$. Calcula el volumen de aire (20% O_2 y 80 % N_2) medido a 10 °C y 810 mm Hg necesarios para producir una tonelada (1 Tm) de H_2SO_4 .

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{S}) = 32 \text{ u}$; $A_r(\text{Fe}) = 58,8 \text{ u}$;
 $R = 0,082 \text{ at} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

$$M(\text{FeS}) = 87,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1};$$

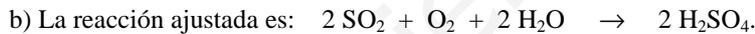
$$T = 273 + 40 = 313 \text{ K}; P = 840 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} = 1,105 \text{ atm}.$$



La masa de pirita pura contenida en la muestra se determina de la cantidad de óxido de hierro (III) producido. Para ello, se multiplican los gramos de Fe_2O_3 por la relación mol-gramos, por la relación molar $\text{FeS-Fe}_2\text{O}_3$ (4 a 2) y por la relación gramos-mol de FeS , siendo los gramos de pirita pura:

$$4,357 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{159,6 \text{ g Fe}_2\text{O}_3} \cdot \frac{4 \text{ moles FeS}}{2 \text{ moles Fe}_2\text{O}_3} \cdot \frac{87,8 \text{ g FeS}}{1 \text{ mol FeS}} = 4,794 \text{ g FeS}, \text{ siendo la pureza de la pirita}$$

$$\text{utilizada en la reacción: } \frac{4,794 \text{ g FeS pura}}{5,765 \text{ g muestra FeS}} \cdot 100 = 83,16 \text{ \%}.$$



Para calcular el volumen de aire que se utiliza, hay que obtener el número de moles de oxígeno y nitrógeno que se empleados, y aplicarles la ecuación de estado de los gases perfectos.

Los moles de oxígeno se hallan multiplicando la tonelada que hay que obtener de H_2SO_4 , por las relaciones de equivalencia Kg-Tm , gramos-Kg , mol-gramo y por la relación molar $\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$:

$$1 \text{ Tm H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1000 \text{ Kg}}{1 \text{ Tm}} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ Kg}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{2 \text{ moles H}_2\text{SO}_4} = 5102 \text{ moles O}_2, \text{ y los moles de N}_2,$$

multiplicando los moles de O_2 obtenidos por la relación entre sus proporciones en el aire:

$$5102 \text{ moles O}_2 \cdot \frac{80 \text{ moles N}_2}{20 \text{ moles O}_2} = 20408 \text{ moles N}_2.$$

Aplicando a los moles totales de O_2 y N_2 la ecuación de estado de los gases perfectos se obtiene el volumen de aire consumido en la reacción: $n_t = 5102 \text{ moles} + 20408 \text{ moles} = 25510 \text{ moles}$:

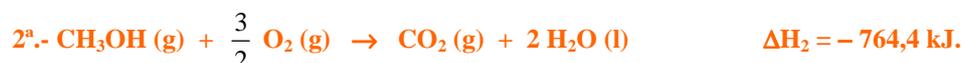
$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{25510 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 313 \text{ K}}{1,105 \text{ atm}} = 592524,58 \text{ L}.$$

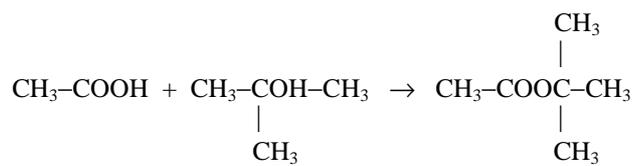
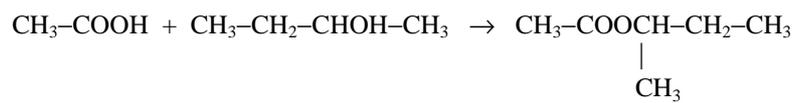
Resultado: a) 83,16 % de pureza; b) $V = 5,93 \cdot 10^5 \text{ L}$ de aire.

BLOQUE B

PROBLEMA 1.- El metanol se obtiene industrialmente a partir de monóxido de carbono e hidrógeno de acuerdo con la reacción: $\text{CO (g)} + 2 \text{ H}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$.

Teniendo en cuenta las siguientes ecuaciones termoquímicas:





c) CH₃-COOCH₂-CH₂-CH₂-CH₃ acetato de butilo.

CH₃-COOCH-CH₂-CH₃ acetato de 1-metil-propilo



CH₃-COOC-CH₃ acetato de terbutilo o acetato de 1,1-dimetil-etilo.



www.yoquieroaprobar.es

BLOQUE A

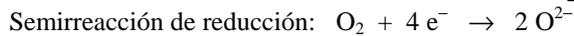
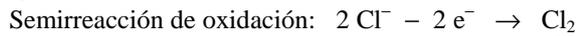
PROBLEMA 1.- La obtención de un halógeno en el laboratorio puede realizarse, tratando un hidrácido con un oxidante. Para el caso del cloro la reacción viene dada por el equilibrio:



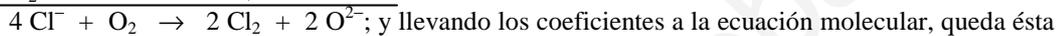
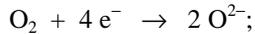
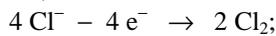
- Ajusta la reacción.
- Escribe la expresión matemática de la constante de equilibrio K_c .
- Si en un recipiente de 2,5 L se introducen 0,07 moles de cloruro de hidrógeno y la mitad de esa cantidad de oxígeno, se alcanza el equilibrio cuando se forman 0,01 moles de cloro e igual cantidad de agua. Calcula el valor de la constante de equilibrio.

Solución:

a) Las semirreacciones de oxidación-reducción son:



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 2 para igualar los electrones intercambiados y sumándolas, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



ajustada: $4\text{HCl (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O (g)} + 2 \text{Cl}_2 \text{ (g)}$.

b) La expresión de la constante de equilibrio es: $K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{HCl}] \cdot [\text{O}_2]}$.

c) Si se introducen en el reactor 0,07 moles de HCl, 0,035 moles de O_2 y se alcanza el equilibrio cuando se han formado 0,01 moles de H_2O y Cl_2 , de O_2 han reaccionado, según la estequiometría de la reacción, 0,005 moles y de HCl 0,0175 moles, por lo que la concentración de cada gas en el equilibrio es:

$$[\text{HCl}] = \frac{0,07 - 0,0175}{2,5} = 0,021 \text{ M}; \quad [\text{O}_2] = \frac{0,035 - 0,005}{2,5} = 0,012 \text{ M}; \quad [\text{H}_2\text{O}] = [\text{Cl}_2] = \frac{0,01}{2,5} = 0,004 \text{ M};$$

y sustituyendo estos valores en la expresión de K_c , se obtiene como valor:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{HCl}] \cdot [\text{O}_2]} = \frac{0,004^4 \text{ M}^4}{0,021^4 \text{ M}^4 \cdot 0,012 \text{ M}} = 0,11 \text{ M}^{-1}.$$

Resultado: c) $K_c = 0,11 \text{ M}^{-1}$.

BLOQUE B

PROBLEMA 2.- Por acción de los iones permanganatos, MnO_4^- , sobre los iones Fe^{2+} , en medio ácido, se producen iones Mn^{2+} e iones Fe^{3+} .

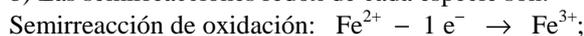
- Identifica la especie que se reduce y la que se oxida indicando los números de oxidación de cada una de las especies.
- Ajusta la reacción iónica global.
- Se dispone de 125 mL de una disolución FeCl_2 de concentración desconocida. Para conseguir la transformación de todos los iones Fe^{2+} en Fe^{3+} fue necesario añadir 16,5 mL de una disolución 0,32 M de MnO_4^- . ¿Cuál es la concentración de FeCl_2 en la disolución valorada?

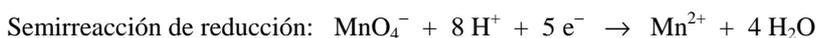
Solución:

a) La especie que se reduce es la que provoca la oxidación de otra; en este supuesto es el MnO_4^- , mientras que la que se oxida provoca la reducción de otra; esta especie es el Fe^{2+} .

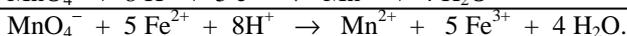
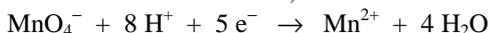
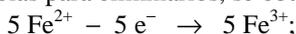
Los números de oxidación de cada especie son: - 1 para el MnO_4^- y + 2 del Fe^{2+} .

b) Las semirreacciones redox de cada especie son:





Multiplicando la semirreacción de oxidación por 5 para igualar los electrones intercambiados y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



c) Para conocer la concentración de la disolución FeCl_2 , se determinan los moles de MnO_4^- que se consumen en la valoración, y de la estequiometría de la reacción se calculan los moles de FeCl_2 que se encuentran disueltos en los 125 mL de disolución, y con estos datos se halla la concentración:

$$\text{Moles de } \text{MnO}_4^- \text{ consumidos: } n(\text{MnO}_4^-) = M \cdot V = 0,32 \text{ moles } \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,0165 \text{ L} = 0,0053 \text{ moles};$$

$$\text{Moles de } \text{Fe}^{2+} \text{ en disolución: } n(\text{Fe}^{2+}) = 0,0053 \text{ moles } \text{MnO}_4^- \cdot \frac{5 \text{ moles } \text{Fe}^{2+}}{1 \text{ mol } \text{MnO}_4^-} = 0,0215 \text{ moles},$$

que por encontrarse disueltos en un volumen de 125 mL, proporcionan a la disolución la concentración:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,0215 \text{ moles } \text{Fe}^{2+}}{0,125 \text{ L}} = 0,172 \text{ M}.$$

Resultado: c) $[\text{FeCl}_2] = 0,172 \text{ M}$.

BLOQUE C

CUESTIÓN 1.- Contesta para cada uno de los siguientes elementos de la tabla periódica: A (Z = 30), B (Z = 35) y C (Z = 1).

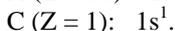
a) Sus configuraciones electrónicas.

b) Sus valencias iónicas.

b) Para las siguientes combinaciones entre ellos, determina cuáles son posibles y qué tipo de enlace forman: A con B; B con B y C con B.

Solución:

a) Las configuraciones de los elementos son:



b) La valencia iónica de un elemento es la que resulta de sumar o restar electrones de su capa de valencia para conseguir configuración electrónica estable del gas noble más próximo, o quedarse como protón.

Luego, la valencia iónica del elemento A es + 2 (se restan 2 electrones); las de B - 1, + 1, + 3, + 5, + 7 (se suma 1 electrón y se restan 1, 3, 5 y 7 electrones) y las de C - 1 y + 1 (se resta y suma un electrón).

c) La combinación entre A, elemento alcalino térreo y B, halógeno es posible, dándose entre ellos el enlace iónico. La fórmula del compuesto es AB_2 .

La combinación entre átomos del elemento B también es posible, siendo el enlace que unen los átomos el covalente, pues los átomos enlazados comparten el par de electrones que los unen.

Átomos del elemento B, halógeno y del C, hidrógeno, se unen mediante enlace covalente, pues el par de electrones que los unen pertenece a ambos átomos. Debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos, el enlace se encuentra muy polarizado y goza de una apreciable participación iónica.

CUESTIÓN 3.- Se dispone de Pb y Zn metálicos y de dos disoluciones A y B. La disolución A contiene Pb^{2+} 1 M y la disolución B contiene Zn^{2+} 1 M. Teniendo en cuenta estos materiales y los que considere necesarios:

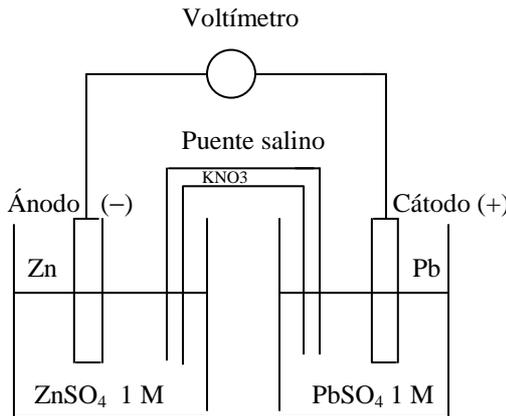
a) Indica esquemáticamente cómo construirías una pila electroquímica.

b) Indica las reacciones que tienen lugar y calcula el potencial estándar de la pila.

DATOS: $E^\circ (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

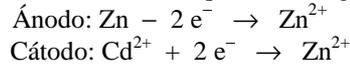
Solución:

a)



En la disolución A se introduce la barra de Pb metálica, en la B la de Zn, se conecta ambas con un hilo de cobre, y se ponen en contacto las dos disoluciones mediante un puente salino. Por el voltímetro intercalado en el hilo de cobre se observa el paso de corriente eléctrica.

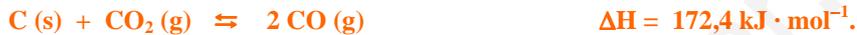
b) Las reacciones que tienen lugar son:



El potencial estándar de la pila es:

$$\begin{aligned} E_{\text{pila}}^{\circ} &= E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} \Rightarrow \\ \Rightarrow E_{\text{pila}}^{\circ} &= -0,13 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 0,63 \text{ V}. \end{aligned}$$

CUESTIÓN 5.- Se dispone de un sistema en equilibrio a 25 °C que contiene C (s), CO (g) y CO₂ (g):



Justifica si la cantidad de CO (g) permanece constante, aumenta o disminuye cuando:

- Aumenta la temperatura.**
- Disminuye la presión.**
- Se introduce C (s) en el recipiente.**

Solución:

a) En todo sistema en equilibrio una variación de la temperatura lo desplaza, en uno de los dos sentidos, con variación del valor de su constante.

Por ser la reacción endotérmica de izquierda a derecha, al aumentar la temperatura y comunicar, por ello, calor al sistema, la absorción del calor implica que el equilibrio se desplaza en el sentido endotérmico, hacia la derecha, provocando un incremento de la cantidad de CO.

b) Al disminuir la presión aumenta el volumen del reactor, y como la variación de esta variable sólo afecta a las sustancias gaseosas, el aumento de capacidad del reactor hace que el sistema desplace el equilibrio en el sentido en el que aparece un mayor número de moles, mayor cantidad de materia, hacia la derecha, incrementándose la cantidad de CO.

c) Al introducir más cantidad de C (s), esta sustancia sólida, no interviene en la constante de equilibrio, por lo que no influye en el equilibrio y, por tanto, modifica la cantidad de CO producido.

BLOQUE B

PROBLEMA 1.- El análisis centesimal de cierto ácido orgánico ha dado el siguiente resultado: C = 40 %, H = 6,66 % y O = 53,34 %. Por otra parte, 20 g del compuesto ocupan un volumen de 11L a la presión de 1 atm y temperatura de 400 K.

- Determina la fórmula empírica del ácido.
- Determina su fórmula molecular.
- Nombra el compuesto.

Solución:

a) Considerando 100 g del compuesto, en él existen 40 g de C, 6,66 g de H y 53,34 g de O, y los moles de cada uno de los elementos, subíndices en la fórmula empírica, son:

$$n(\text{C}) = 40 \text{ g C} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} = 3,33 \text{ moles C}; \quad n(\text{H}) = 6,66 \text{ g H} \cdot \frac{1 \text{ mol H}}{1 \text{ g H}} = 6,66 \text{ moles H};$$

$$n(\text{O}) = 53,34 \text{ g O} \cdot \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} = 3,33 \text{ moles O}.$$

Como los subíndices no pueden ser números decimales se dividen por el menor, resultando:

$$\text{C: } \frac{3,33}{3,33} = 1; \quad \text{H: } \frac{6,66}{3,33} = 2; \quad \text{O: } \frac{3,33}{3,33} = 1. \text{ Luego, la fórmula empírica del compuesto es: } \text{CH}_2\text{O}.$$

b) De la ecuación de estado de los gases ideales se obtiene la masa molar del compuesto, que se despeja, se sustituyen las variables conocidas por sus valores y se opera, obteniéndose:

$$P \cdot V = \frac{g}{M} \cdot R \cdot T \Rightarrow M = \frac{g \cdot R \cdot T}{P \cdot V} = \frac{20 \text{ g} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 400 \text{ K}}{1 \text{ atm} \cdot 11 \text{ L}} = 59,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La masa molar de la fórmula empírica es: $M(\text{CH}_2\text{O}) = 30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, y de la relación entre las masas molares de las fórmulas empírica y molecular se obtiene ésta:

$$M[(\text{CH}_2\text{O})_n] = n \cdot M(\text{CH}_2\text{O}) \Rightarrow n = \frac{M[(\text{CH}_2\text{O})_n]}{M(\text{CH}_2\text{O})} = \frac{59,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,986 \approx 2, \text{ por lo que la}$$

fórmula molecular es $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

c) El compuesto es el ácido acético, $\text{CH}_3 - \text{COOH}$.

Resultado: a) CH_2O ; b) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

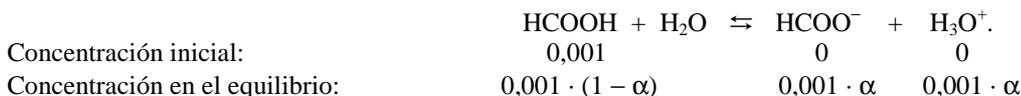
PROBLEMA 2.- La constante de ionización del ácido fórmico (HCOOH) es de $1,77 \cdot 10^{-4}$. Calcula:

- El pH de la disolución formada al disolver 0,025 g de ácido en 500 mL de agua.
- El pH de la disolución resultante al añadir 50 mL de HCl 0,02 M a 0,1 L de la disolución anterior.

Solución:

$$\text{a) La concentración del ácido es: } M = \frac{\text{moles}}{\text{Litros}} = \frac{0,025 \text{ g HCOOH}}{46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,001 \text{ M}.$$

Por ser un ácido débil se encuentra parcialmente disociado, y siendo α el grado de disociación, las concentraciones al inicio y en el equilibrio de todas las especies son:



y llevando estos valores de concentración a la constante ácida del fórmico, despreciando α frente a 1 por su pequeñez y operando, sale para α el valor:

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} \Rightarrow 1,77 \cdot 10^{-4} = \frac{0,001^2 \cdot \alpha^2}{0,001(1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{1,77 \cdot 10^{-4}}{0,001}} = 0,42, \text{ siendo}$$

la concentración de los iones H_3O^+ $4,2 \cdot 10^{-4}$, y el pH de la disolución: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 4 - \log 4,2 = 4 - 0,62 = 3,38$.

b) Al añadir HCl, ácido muy fuerte totalmente ionizado, aumenta la concentración de H_3O^+ , y el equilibrio anterior se desplaza hacia la izquierda, lo que exige determinar la nueva concentración de H_3O^+ en la nueva disolución.

Los moles iniciales de ácido metanoico en los 0,1 L de disolución son:

$n = M \cdot V = 0,001 \text{ moles} \cdot 0,1 \text{ L} = 10^{-4} \text{ moles}$, que al estar ionizado un 42 %, indica que en el equilibrio hay $10^{-4} - 10^{-4} \cdot 0,42 = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ moles}$ de ácido sin ionizar y $10^{-4} \cdot 0,42 = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ moles}$ de HCOO^- y $4,2 \cdot 10^{-5} \text{ moles}$ de H_3O^+ .

Los moles de HCl, igual a los moles de H_3O^+ , añadidos son:

$n(\text{H}_3\text{O}^+) = M \cdot V = 0,02 \text{ moles} \cdot 0,05 \text{ L} = 0,001 \text{ moles}$ de H_3O^+ , siendo los moles totales de H_3O^+ en la disolución $0,001 + 0,000042 = 0,001042 \text{ moles}$. Los moles de cada una de las sustancias en el nuevo equilibrio, siendo x los moles de H_3O^+ que reaccionan para producir HCOOH son:

$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Concentración en el equilibrio: $5,8 \cdot 10^{-5} + x$ $4,2 \cdot 10^{-5} - x$ $1,042 \cdot 10^{-3} - x$

siendo sus concentraciones al estar disueltos en un volumen total de 0,150 L:

$$[\text{HCOOH}] = \frac{(5,8 \cdot 10^{-5} + x) \text{ moles}}{0,150 \text{ L}} \text{ M}; \quad [\text{HCOO}^-] = \frac{(4,2 \cdot 10^{-5} - x) \text{ moles}}{0,150 \text{ L}} \text{ M};$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{(1,042 \cdot 10^{-3} - x) \text{ moles}}{0,150 \text{ L}} \text{ M}, \text{ que llevadas a la constante de acidez del ácido y operando}$$

para resolver la ecuación de segundo grado que resulta, sale para x el valor:

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} \Rightarrow 1,77 \cdot 10^{-4} = \frac{(4,2 \cdot 10^{-5} - x) \text{ M} \cdot \frac{1,042 \cdot 10^{-3} - x}{0,150} \text{ M}}{\frac{5,8 \cdot 10^{-5} + x}{0,150} \text{ M}} \Rightarrow$$

$x^2 - 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot x + 4,534 \cdot 10^{-8} = 0$, que da para x los valores: $x_1 = 0,00105 \text{ moles}$, solución imposible por ser superior a los moles de ácido HCl añadidos; $x_2 = 0,00005 \text{ moles}$, de donde se deduce que la nueva

concentración de H_3O^+ en la disolución resultante es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,042 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-5}}{0,150} = 9,92 \cdot 10^{-4} \text{ M}$,

siendo el pH de la nueva disolución: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 4 - \log 9,92 = 4 - 1 = 3$.

Resultado: a) pH = 3,38; b) pH = 3.

BLOQUE C

CUESTIÓN 1.- Los elementos A, B, C y D tienen de números atómicos 10, 15, 17 y 20.

- a) **Escribe la configuración electrónica de A, C^- y D^{2+} e indica el grupo al que pertenece cada uno de estos elementos.**
- b) **De los cuatro elementos (neutros) indica, razonando la respuesta, cuál tiene mayor energía de ionización y cuál mayor radio atómico.**

Solución:

a) Para conocer el grupo al que pertenece cada elemento hay que escribir sus configuraciones electrónicas.

A (Z = 10): $1s^2 2s^2 2p^6$; B (Z = 15): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$; C (Z = 17): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$;

D (Z = 20): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$.

De las configuraciones electrónicas se desprende que el elemento A pertenece al grupo 18, el de los gases nobles, que se caracteriza por poseer en la capa de valencia 8 electrones; el elemento B, que tiene en su capa de valencia tres electrones menos que los gases nobles, se encuentra en el grupo 15, o por tener 3 electrones en los orbitales 3p que comienzan a llenarse, en el grupo 13, inmediatamente después del último elemento de transición que ocupa el grupo 12; el elemento C se sitúa en el grupo 17 por tener un electrón menos que los gases nobles, o también, por tener 5 electrones en los orbitales 3p que inician el llenado en el grupo 13; el elemento D por tener completo el orbital 4s se encuentra situado en el grupo 2.

b) Energía de ionización es la energía que hay que suministrar a un átomo gaseoso, en su estado electrónico fundamental y neutro, para arrancarle un electrón de su último nivel energético y formar un ión monopositivo, también en estado gaseoso y en su estado electrónico fundamental.

Al bajar en un grupo crece la carga nuclear, pero al ir situándose el electrón que se adiciona en un nivel energético cada vez más alejado del núcleo, la fuerza atractiva núcleo-electrón más externo se va haciendo menor y, por tanto, en este sentido va disminuyendo la energía de ionización.

Los elementos dados se encuentran en los períodos indicados por el valor de su número cuántico principal n ; en el 2º el A, en el 3º el B y C, y en el 4º el D. Luego, el orden creciente de esta propiedad es: $D < B < C < A$.

El radio atómico es una propiedad periódica que disminuye al avanzar en un período hacia la derecha y aumenta al bajar en un grupo.

La razón se encuentra en que el electrón diferenciador, electrón demás que tiene un átomo respecto al anterior, se sitúa en el mismo nivel energético, y como al avanzar en el período aumenta la carga nuclear efectiva, la fuerza atractiva núcleo-electrón diferenciador es grande, experimentando el átomo una contracción de su volumen y, en consecuencia, una disminución del radio.

El aumento del radio atómico al bajar en un grupo se debe a que, aunque se va incrementando la carga nuclear, los electrones se van situando en niveles cada vez más alejados del núcleo y, por ello, la fuerza atractiva núcleo-electrón va haciéndose cada vez menor y ello provoca el efecto citado.

De lo expuesto se deduce que el orden del radio atómico de los elementos es: radio A < radio B < radio C < radio D.

CUESTIÓN 4.- Una pila voltaica consta de un electrodo de magnesio sumergido en una disolución 1 M de $Mg(NO_3)_2$ y otro electrodo de plata sumergido en una disolución 1 M de $AgNO_3$ a 25 °C.

a) **Escribe la semirreacción que ocurre en cada electrodo así como la reacción global ajustada.**

b) **Indica qué electrodo actúa como ánodo y cuál como cátodo y calcula la diferencia de potencial que proporciona la pila.**

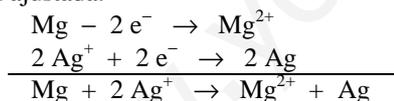
DATOS: $E^0(Mg^{2+}/Mg) = -2,37 V$; $E^0(Ag^+/Ag) = 0,80 V$.

Solución:

a) En el electrodo de magnesio, ánodo, tiene lugar la semirreacción de oxidación del magnesio, es decir, de la barra de magnesio pasan a la disolución iones magnesio: $Mg - 2 e^- \rightarrow Mg^{2+}$.

En el electrodo de plata, cátodo, se depositan átomos neutros de plata como consecuencia de la reducción de los iones plata, es decir: $Ag^+ + 1 e^- \rightarrow Ag$.

La reacción global transcurre cuando se igualan los electrones ganados y cedidos, por lo que al multiplicar la semirreacción catódica por 2 y sumarlas, se eliminan los electrones y se obtiene la reacción global ajustada:

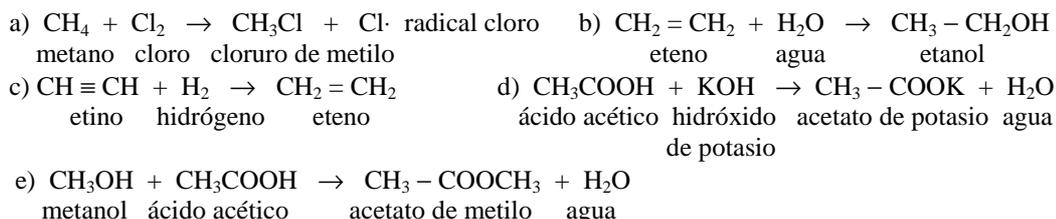


b) Como se ha expuesto en el apartado anterior, como ánodo actúa el electrodo de magnesio, y como cátodo el electrodo de plata. La diferencia de potencial o fuerza electromotriz de la pila se obtiene de la expresión: $E^0_{pila} = E^0_{cátodo} - E^0_{ánodo} = 0,80 V - (-2,37) V = 3,17 V$.

CUESTIÓN 6.- Completa las siguientes reacciones, nombrando todos los compuestos que intervienen: a) $CH_4 + Cl_2 \rightarrow$ b) $CH_2 = CH_2 + H_2O \rightarrow$ c) $CH \equiv CH + H_2 \rightarrow$

d) $CH_3COOH + KOH \rightarrow$ e) $CH_3OH + CH_3COOH \rightarrow$

Solución:



BLOQUE A

PROBLEMA 1B.- En diversos países la fluoración del agua de consumo humano es utilizada para prevenir la caries.

- Si el producto de solubilidad, K_{ps} del CaF_2 es 10^{-10} , ¿cuál es la solubilidad de una disolución saturada de CaF_2 ?
- ¿Cuánto NaF hay que añadir a una disolución de agua que contiene 20 mg/L de Ca^{2+} para que empiece a precipitar CaF_2 ?

DATOS: $A_r(\text{F}) = 19 \text{ u}$; $A_r(\text{Na}) = 23 \text{ u}$; $A_r(\text{Ca}) = 40 \text{ u}$.

Solución:

a) El equilibrio de solubilidad de la sal poco soluble es: $\text{CaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{F}^{-}(\text{aq})$, siendo la solubilidad del ión F^{-} doble de la del ión Ca^{2+} , es decir, $[\text{Ca}^{2+}] = S$ y $[\text{F}^{-}] = 2 \cdot S$; y sustituyendo en la expresión del producto de solubilidad y despejando la solubilidad:

$$K_{ps} = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-10} \text{ mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}}{4}} = 2,92 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

b) La concentración molar de iones Ca^{2+} en la disolución es:

$$20 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{40 \text{ g}} = 0,0005 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$$

Llevando este valor al producto de solubilidad, despejando $[\text{F}^{-}]$ y operando, se obtiene el valor de la concentración de fluoruro que se necesita para empezar la precipitación:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^{-}]^2 \Rightarrow 10^{-10} = 5 \cdot 10^{-4} \cdot [\text{F}^{-}]^2 \Rightarrow [\text{F}^{-}] = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-10}}{5 \cdot 10^{-4}}} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Esta concentración indica los moles de NaF que han de añadirse a 1 L de disolución que contiene 20 mg de iones Ca^{2+} para que empiece la precipitación, siendo los gramos de NaF correspondiente a estos moles: $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \frac{42 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,0189 \text{ g}$.

Resultado: a) $S = 2,92 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; b) $0,0189 \text{ g NaF}$.

BLOQUE A

PROBLEMA 3.- El agua oxigenada es una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno, H_2O_2 . Se dispone en el laboratorio de una disolución de H_2O_2 al 33 % en peso cuya densidad es 1,017 g/mL. Calcula:

- La molaridad de la disolución.
- Las fracciones molares de H_2O_2 y H_2O .
- El volumen de esta disolución que debe tomarse para preparar 100 mL de una disolución cuya concentración final sea 0,2 M.

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

Solución:

a) La molaridad de la disolución se obtiene de la expresión:

$$1,017 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{33 \text{ g H}_2\text{O}_2}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{34 \text{ g H}_2\text{O}_2} = 9,87 \text{ M}$$

b) En 1 L de disolución hay 9,87 moles de H_2O_2 , por lo que determinando los moles de agua en el litro de disolución, se calculan las fracciones molares de soluto y disolvente. Para ello, si la disolución es del 33 % en peso de H_2O_2 , también puede decirse que es del 67 % en peso de H_2O , siendo los moles de H_2O en el litro de disolución:

$$1,017 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{67 \text{ g H}_2\text{O}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} = 37,86 \text{ M, siendo } 37,86$$

los moles de agua.

También se puede realizar determinando la masa del litro de disolución, restarle los gramos de H₂O₂ y calculando los moles de agua:

$$\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} \Rightarrow \text{masa} = \text{densidad} \cdot \text{volumen} = 1,017 \text{ g mL}^{-1} \cdot 1000 \text{ mL} = 1.017 \text{ g.}$$

$$\text{La masa de H}_2\text{O}_2 \text{ es } 9,87 \text{ moles} \cdot \frac{34 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 335,58 \text{ g, y la de agua: } 1.017 \text{ g} - 335,58 \text{ g} = 681,42$$

g a los que corresponde el número de moles: $681,42 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} = 37,86 \text{ moles de H}_2\text{O}$.

$$\text{Las fracciones molares son: } \chi_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{\text{moles H}_2\text{O}_2}{\text{moles totales}} = \frac{9,87}{9,87 + 37,86} = 0,207;$$

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\text{moles H}_2\text{O}}{\text{moles totales}} = \frac{37,86}{9,87 + 37,86} = 0,793.$$

c) Los moles de H₂O₂ presentes en los 100 mL de disolución 0,2 M, son los que han de estar contenidos en el volumen de la disolución inicial que se tome. Los moles en los 100 mL de disolución son: $n(\text{H}_2\text{O}_2) = M \cdot V = 0,2 \text{ moles L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,02 \text{ moles}$, que son los que han de estar contenidos

en el volumen de disolución inicial: $M = \frac{\text{moles}}{V} \Rightarrow V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,02 \text{ moles}}{9,87 \text{ moles L}^{-1}} = 0,002 \text{ L} = 2 \text{ mL}$.

Resultado: a) [H₂O₂] = 9,87 M; b) $\chi(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,207$; $\chi(\text{H}_2\text{O}) = 0,793$; c) V (H₂O₂) = 2 mL.

BLOQUE B

CUESTIÓN 1B.- En la siguiente tabla se indican los signos de ΔH y de ΔS para cuatro procesos diferentes:

Proceso	(I)	(II)	(III)	(IV)
Signo ΔH	-	+	-	+
Signo ΔS	+	-	-	+

Razona, en cada caso, si el proceso será o no espontáneo.

Solución:

Un proceso es espontáneo cuando se cumple que $\Delta G < 0$, y como $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, cuando $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$.

Para el primer proceso en el que $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, éste siempre será espontáneo porque si se le resta cualquier cantidad a otra negativa, el resultado siempre es otra cantidad negativa. Ello es debido a que el producto $T \cdot \Delta S$ es negativo, y al restarlo a otra cantidad negativa, ΔH , el resultado es otra cantidad negativa, $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$, condición de espontaneidad.

Para el segundo proceso en el que $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$, el producto $T \cdot \Delta S$ es positivo por llevar el producto el signo menos delante y ser ΔS negativo, y al sumar a ΔH otra cantidad positiva la expresión $\Delta H - T \cdot \Delta S > 0$, por lo que todo proceso con estos valores de ΔH y ΔS nunca puede ser espontáneo.

Para el tercer proceso en el que $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, éste será espontáneo sólo para temperaturas bajas, pues en estas condiciones el valor absoluto de ΔH es superior al valor absoluto del producto $T \cdot \Delta S$, es decir, $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$, y se cumple que $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$.

Para el cuarto proceso en el que $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$, éste será espontáneo solamente para altas temperaturas, pues en estas condiciones el valor absoluto del producto $T \cdot \Delta S$ puede ser superior a ΔH , es decir, $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$, y se cumple que $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$ que es la condición de espontaneidad.

CUESTIÓN 4.- Las ecuaciones siguientes representan reacciones reversibles en las que se desea aumentar la concentración de la sustancia subrayada en el equilibrio.



Etanol

calor

Eteno

Agua.

www.yoquieroaprobar.es

BLOQUE A

PROBLEMA 2.- Bajo ciertas condiciones el cloruro de amonio, NH_4Cl (s), se disocia completamente en amoníaco, NH_3 (g), y cloruro de hidrógeno, HCl (g). Calcula:

- La variación de entalpía de la reacción de descomposición del cloruro de amonio en condiciones estándar, indicando si la reacción absorbe o cede energía en forma de calor.
- ¿Qué cantidad de energía en forma de calor absorberá o cederá la descomposición de una muestra de 87 g de NH_4Cl de una pureza del 79 %?
- Si la reacción del apartado anterior se lleva a cabo a 1000 K en un horno eléctrico de 25 L de volumen, ¿cuál será la presión en su interior al finalizar la reacción?

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
 $\Delta H_f^\circ [\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})] = -315,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{NH}_3(\text{g})] = -46,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{HCl}(\text{g})] = -92,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

a) La reacción de descomposición completa del cloruro de amonio es:

$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$, siendo la variación entálpica de la reacción:

$$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = [(-46,3) + (-92,3) - (-315,4)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 176,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

El signo positivo de la entalpía de reacción indica que a la reacción hay que suministrarle calor para que se produzca, es decir, es endotérmica.

b) Si por cada mol de cloruro de amonio que se descompone hay que suministrar 176,8 kJ, de energía, la que se ha de suministrar para descomponerse los 87 g es:

$$87 \text{ g } \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{79 \text{ g } \text{NH}_4\text{Cl} \text{ puro}}{100 \text{ g } \text{NH}_4\text{Cl} \text{ impuro}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{NH}_4\text{Cl}}{53,5 \text{ g } \text{NH}_4\text{Cl}} \cdot \frac{176,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } \text{NH}_4\text{Cl}} = 227,13 \text{ kJ}.$$

c) La reacción completa produce por cada mol de NH_4Cl que se descompone, 1 mol de NH_3 , y 1 mol de HCl , es decir, 2 moles totales de gases, por lo que 87 g de NH_4Cl que se descomponen dan lugar a los siguientes moles totales de gases:

$$87 \text{ g } \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{79 \text{ g } \text{NH}_4\text{Cl} \text{ puro}}{100 \text{ g } \text{NH}_4\text{Cl} \text{ impuro}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{NH}_4\text{Cl}}{53,5 \text{ g } \text{NH}_4\text{Cl}} \cdot \frac{2 \text{ moles totales}}{1 \text{ mol } \text{NH}_4\text{Cl}} = 2,57 \text{ moles totales, que llevados a}$$

la ecuación de estado de los gases ideales en las condiciones propuestas, da para la presión en el interior del reactor al finalizar la reacción de descomposición:

$$P \cdot V = n_t \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n_t \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2,57 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1000 \text{ K}}{25 \text{ L}} = 8,43 \text{ atm}.$$

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ = 176,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $Q = 227,13 \text{ kJ}$; c) $P = 8,43 \text{ atm}$.

BLOQUE A

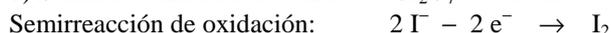
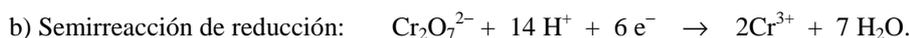
PROBLEMA 3.- En medio ácido, la reacción entre los iones dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, y los iones yoduro, I^- , origina Cr^{3+} , I_2 y agua.

- Identifica la especie que se reduce y la que se oxida indicando los números de oxidación de los átomos que se oxidan o se reducen.
- Ajusta la reacción iónica global.
- Calcula los gramos de I_2 que producirá la reacción de 25 mL de una disolución 0,145 M de dicromato de potasio con un exceso de yoduro.

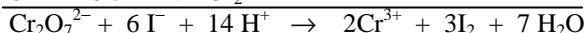
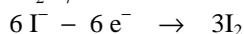
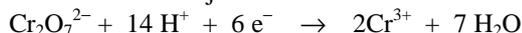
DATOS: $A_r(\text{I}) = 127 \text{ u}$.

Solución:

a) En el ión dicromato el cromo presenta número de oxidación + 6, y es la especie que se reduce al pasar a ión cromo (III) con número de oxidación + 3, mientras que el ión yoduro con número de oxidación - 1 se oxida a yodo molecular con número de oxidación 0.



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3 para igualar los electrones y sumándolas se obtiene la reacción iónica ajustada:



c) La estequiometría de la reacción indica que por cada mol de dicromato que reacciona, se forman 3 moles de yodo molecular, por lo que determinando los moles de dicromato de potasio que se gastan en la reacción, se calculan los moles y gramos de yodo que se producen:

Moles de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gastados: $n = M \cdot V = 0,154 \text{ moles} \cdot 0,025 \text{ L} = 0,00385 \text{ moles}$, siendo los moles de I_2 que se forman $3 \cdot 0,00385 = 0,01155 \text{ moles}$ de I_2 , a los que corresponde una masa de:

$$0,01155 \text{ moles } \text{I}_2 \cdot \frac{254 \text{ g } \text{I}_2}{1 \text{ mol } \text{I}_2} = 2,93 \text{ g } \text{I}_2.$$

Resultado: c) 2,93 g I_2 .

BLOQUE B

CUESTIÓN 1B.- a) ¿Qué es el orden de una reacción?

b) ¿Cómo varía la velocidad de una reacción química con la temperatura?

Solución:

a) El orden de una reacción u orden global de una reacción es la suma de los exponentes a los que aparecen elevadas las concentraciones en la expresión de la velocidad.

b) La velocidad de una reacción aumenta con la temperatura absoluta. En efecto, de la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, se puede comprobar cómo al aumentar la temperatura, $\frac{-E_a}{R \cdot T}$ aumenta, $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ aumenta y por consiguiente, k también aumenta, y por ser la velocidad de reacción, $v = k \cdot [\text{A}]^x \cdot [\text{B}]^y$, directamente proporcional a la consta de velocidad, ésta también aumenta.

Si se disminuye la temperatura ocurre el efecto contrario, es decir, $\frac{-E_a}{R \cdot T}$ disminuye, $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ disminuye y, por consiguiente, k también disminuye, lo que provoca una disminución de la velocidad de reacción.

CUESTIÓN 3.- Dadas las especies químicas: OCl_2 , BeH_2 , BF_4^- y PCl_3 , responde razonadamente a las siguientes cuestiones:

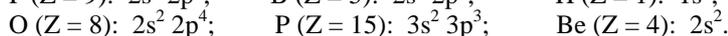
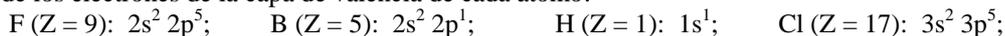
a) Representa su estructura de Lewis.

b) Predí su geometría molecular.

c) Explica si cada una de estas moléculas tiene o no momento dipolar.

Solución:

a) Para poder representar las estructuras de Lewis de moléculas complejas, hay que determinar, además de los electrones de la capa de valencia de cada átomo:



los siguientes números:

1º.- Número total de electrones de valencia, n , considerando cada átomo con estructura de gas noble.

2º.- Número total de electrones de valencia, v , de cada átomo.

3º.- Número de electrones compartidos, c , restando v de n : $c = n - v$.

4º.- Número de electrones libres o no compartidos, s , restando c a v : $s = v - c$.

Colocando los pares de electrones compartidos y libres sobre el átomo central y los periféricos, se obtiene la estructura de Lewis.

Para la molécula OCl_2 los números n, v, c y s son:

$$n = 8 e^- (1 \text{ O}) + 2 \cdot 8 e^- (2 \text{ Cl}) = 24 \text{ electrones}; \quad v = 6 e^- (1 \text{ C}) + 2 \cdot 7 e^- (2 \text{ Cl}) = 20 \text{ electrones};$$

$$c = n - v = 24 e^- - 20 e^- = 4 e^- = 2 \text{ pares de } e^-; \quad s = v - c = 20 e^- - 4 e^- = 16 e^- = 8 \text{ pares.}$$

Para la molécula BeH_2 en la que el Be con sólo 2 electrones y los H un electrón cada uno en su capa de valencia, se observa con claridad que el Be utiliza uno de sus 2 electrones en unirse mediante un enlace covalente a cada uno de los H.

Para la molécula BF_4^- los números n, v, c y s son:

$$n = 8 e^- (1 \text{ B}) + 4 \cdot 8 e^- (4 \text{ F}) + 2 e^- = 42 e^-; \quad v = 3 e^- (1 \text{ B}) + 4 \cdot 7 e^- (4 \text{ F}) + 1 e^- = 32 e^-;$$

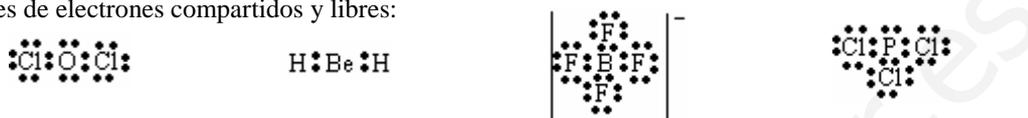
$$c = n - v = 42 e^- - 32 e^- = 10 e^- = 5 \text{ pares } e^-; \quad s = v - c = 32 e^- - 10 e^- = 22 e^- = 11 \text{ pares } e^-.$$

Para la molécula PCl_3 los números n, v, c y s son:

$$n = 8 e^- (1 \text{ P}) + 3 \cdot 8 e^- (3 \text{ Cl}) = 32 \text{ electrones}; \quad v = 5 e^- (1 \text{ P}) + 3 \cdot 7 e^- (3 \text{ Cl}) = 26 \text{ electrones};$$

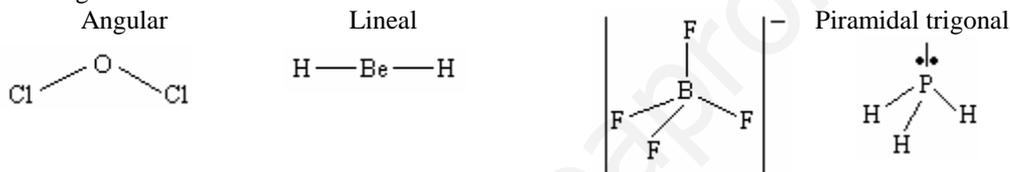
$$c = n - v = 32 e^- - 26 e^- = 6 e^- = 3 \text{ pares de } e^-; \quad s = v - c = 26 e^- - 6 e^- = 20 e^- = 10 \text{ pares } e^-.$$

La estructura de Lewis para estas moléculas se determinan colocando alrededor de los átomos, los pares de electrones compartidos y libres:



b) Según la teoría R. P. E. C. V., los pares de electrones compartidos y libres, para conseguir la menor repulsión entre ellos, se orientan alejándose lo más posible entre ellos, dependiendo de dicha orientación la geometría de la molécula.

La geometría de estas moléculas son:



c) La molécula BeH_2 es apolar por ser nula la resultante de los momentos dipolares de enlace. A ello contribuye, además de la electronegatividad de los elementos que se enlazan, la geometría molecular.

Las otras moléculas OCl_2 , BF_4^- y PCl_3 , son polares debido, fundamentalmente a la geometría molecular, que hace que el momento dipolar resultante de los momentos dipolares de enlaces sea mayor de cero.

CUESTIÓN 5.- Explica que tipo de enlace (o fuerza atractiva) se rompe en cada uno de los siguientes procesos:

- Disolver cloruro de sodio en agua.**
- Sublimar CO_2 (s) a CO_2 (g).**
- Fusión del hielo.**
- Fusión del diamante.**

Solución:

a) El cloruro de sodio, NaCl , es una sal iónica, por lo que para disolver dicha sal hay que romper el enlace iónico, que es la fuerza atractiva que aparece cuando se aproximan los iones gaseosos Na^+ y Cl^- .

b) El CO_2 es una molécula covalente en la que sus átomos se unen por medio de enlaces covalentes. Cuando esta sustancia solidifica las moléculas se unen entre sí por fuerzas atractivas de Van der Waals, que son las que hay que vencer cuando el CO_2 sólido sublima, es decir, se pasa a gas.

c) El hielo es agua solidificada con las moléculas unidas entre sí por enlaces de hidrógeno, que es el enlace que hay que romper para licuar el agua.

d) En el diamante los átomos de carbono se unen tetraédricamente por enlaces covalentes. Dado que el único enlace que aparece en su red cristalina es el covalente, éste es el enlace que hay que romper para fundirlo.

BLOQUE A

PROBLEMA 1.- Las lámparas antiguas de mineros funcionaban quemando gas acetileno que proporciona una luz blanca brillante. El acetileno se producía al reaccionar el agua (se regulaba gota a gota) con carburo de calcio, CaC_2 , según la siguiente reacción: $\text{CaC}_2 (\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 (\text{g}) + \text{Ca}(\text{OH})_2 (\text{s})$. Calcula:

- La cantidad de agua (en gramos) que se necesita para reaccionar con 50 g de CaC_2 del 80 % de pureza.
- El volumen de acetileno (en L) medido a 30 °C y 740 mm Hg producido como consecuencia de la anterior reacción.
- La cantidad en gramos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ producida como consecuencia de la anterior reacción.

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{Ca}) = 40 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

$M(\text{CaC}_2) = 64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) Los moles de CaC_2 puro en la masa de compuesto que se toma son:

$$50 \text{ g } \text{CaC}_2 \text{ impuro} \cdot \frac{80 \text{ g } \text{CaC}_2 \text{ puro}}{100 \text{ g } \text{CaC}_2 \text{ impuro}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{CaC}_2}{64 \text{ g } \text{CaC}_2} = 0,625 \text{ moles } \text{CaC}_2.$$

De la ecuación química ajustada se deduce que por cada mol de CaC_2 que reacciona, se gastan 2 moles de agua, siendo los gramos de esta sustancia que se necesitan en la reacción:

$$0,625 \text{ moles } \text{CaC}_2 \cdot \frac{2 \text{ moles } \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol } \text{CaC}_2} \cdot \frac{18 \text{ g } \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}} = 22,5 \text{ g } \text{H}_2\text{O}.$$

b) Al producirse un mol de acetileno, C_2H_2 , por mol de CaC_2 consumido, los moles de C_2H_2 que se obtienen en la reacción, se emplean para calcular su volumen en las condiciones propuestas:

$$0,625 \text{ moles } \text{CaC}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_2}{1 \text{ mol } \text{CaC}_2} = 0,625 \text{ moles } \text{C}_2\text{H}_2, \text{ que llevados a la ecuación de estado de}$$

los gases ideales, despejando el volumen y operando sale para V:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,625 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 303 \text{ K}}{740 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} = 15,95 \text{ L}.$$

c) Como se forma un mol de hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, por mol de carburo de calcio, CaC_2 , que se consume, los gramos de hidróxido que se obtienen son:

$$0,625 \text{ moles } \text{CaC}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{Ca}(\text{OH})_2}{1 \text{ mol } \text{CaC}_2} \cdot \frac{74 \text{ g } \text{Ca}(\text{OH})_2}{1 \text{ mol } \text{Ca}(\text{OH})_2} = 46,25 \text{ g } \text{Ca}(\text{OH})_2.$$

Resultado: a) 22,5 g H_2O ; b) $V(\text{C}_2\text{H}_2) = 15,95 \text{ L}$; c) 46,25 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

BLOQUE A

PROBLEMA 4.- Cierta compuesto orgánico sólo contiene C, H y O, y cuando se produce la combustión de 4,6 g del mismo con 9,6 g de oxígeno, se obtiene 8,8 g de CO_2 y 5,4 g de agua. Además, se sabe que 9,2 g de dicho compuesto ocupan un volumen de 5,80 L medidos a la presión de 780 mm Hg y 90 °C. Determina:

- La fórmula empírica de este compuesto.
- La fórmula molecular del compuesto.
- Nombra dos compuestos compatibles con la fórmula molecular obtenida.

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

Solución:

a) Los gramos de C, H y O que contiene los 4,6 g del compuesto que se quema son:

$$\text{gramos de C} = 8,8 \text{ g } \text{CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{CO}_2}{44 \text{ g } \text{CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{C}}{1 \text{ mol } \text{CO}_2} \cdot \frac{12 \text{ g } \text{C}}{1 \text{ mol } \text{C}} = 2,4 \text{ g};$$

$$\text{gramos de H} = 5,4 \text{ g } H_2O \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18 \text{ g } H_2O} \cdot \frac{2 \text{ moles H}}{1 \text{ mol } H_2O} \cdot \frac{1 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} = 0,6 \text{ g};$$

y los gramos de oxígeno es la diferencia entre la masa de compuesto combustionado y la suma de las masas de C e H, pues el oxígeno aportado sólo se emplea en la formación del CO_2 y H_2O , y nada tiene en relación con el procedente del compuesto, es decir, $\text{gramos O} = 4,6 \text{ g} - (2,4 \text{ g} + 0,6 \text{ g}) = 1,6 \text{ g}$.

Los subíndices de cada elemento en la fórmula empírica es su número de moles.

$$\text{C: } 2,4 \text{ g C} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} = 0,2 \text{ moles}; \quad \text{H: } 0,6 \text{ g H} \cdot \frac{1 \text{ mol H}}{1 \text{ g H}} = 0,6 \text{ moles};$$

$$\text{O: } 1,6 \text{ g O} \cdot \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} = 0,1 \text{ moles}.$$

Como los subíndices han de ser números enteros, se dividen todos por el menor de ellos:

$$\text{O: } \frac{0,1}{0,1} = 1; \quad \text{H: } \frac{0,6}{0,1} = 6; \quad \text{C: } \frac{0,2}{0,1} = 2, \text{ siendo la fórmula empírica del compuesto } C_2H_6O.$$

b) Para determinar la fórmula molecular del compuesto hay que conocer su masa molar, para lo cual, se despeja de la ecuación de estado de los gases ideales, se sustituyen las variables conocidas por sus valores y se opera:

$$P \cdot V = \frac{g}{M} \cdot R \cdot T \Rightarrow M = \frac{g \cdot R \cdot T}{P \cdot V} = \frac{9,2 \text{ g} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 363 \text{ K}}{780 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot 5,8 \text{ L}} = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La masa molar de la fórmula empírica es: $M(C_2H_6O) = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, y de la relación entre las masas molares de las fórmulas empírica y molecular se obtiene ésta:

$$M[(C_2H_6O)_n] = n \cdot M(C_2H_6O) \Rightarrow n = \frac{M[(C_2H_6O)_n]}{M(C_2H_6O)} = \frac{46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1, \text{ por lo que la fórmula}$$

molecular coincide con la empírica, es decir, C_2H_6O .

c) Uno de los compuestos puede ser el etanol (CH_3CH_2OH) y el otro el dimetiléter (CH_3OCH_3).

Resultado: a) C_2H_6O ; b) C_2H_6O .

BLOQUE B

CUESTIÓN 1.- El proceso de vaporización de un cierto compuesto A puede expresarse mediante la reacción química: $A(l) \rightleftharpoons A(g)$. Teniendo en cuenta que para la reacción anterior $\Delta H^\circ = 38,0 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta S^\circ = 112,9 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$:

- Indica si la reacción de vaporización del compuesto A es espontánea a 25°C .
- Calcula la temperatura a la cual el A (l) se encuentra en equilibrio con el A (g).

Solución:

a) Una reacción es espontánea cuando cumple que $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ < 0$, y como tanto ΔH° y ΔS° son positivos, siendo ΔS° muy inferior con respecto al valor de ΔH° , se comprueba fácilmente que la diferencia $\Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ > 0$, lo que pone de manifiesto que la vaporización del compuesto A no es un proceso espontáneo.

En efecto: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = 38,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 112,9 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 4,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b) Todo sistema se encuentra en equilibrio, a cierta temperatura, cuando $\Delta G^\circ = 0$, es decir, el compuesto A (l) se encuentra en equilibrio con A (g) cuando $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = 0$, y despejando la temperatura, sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando, sale la temperatura para la

que se establece el equilibrio: $T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{38,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{112,9 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 336,58 \text{ K} = 63,58^\circ\text{C}$.

Resultado: a) No es espontánea; b) $T = 336,58 \text{ K} = 63,58^\circ\text{C}$.

CUESTIÓN 2.- a) Explica cuales son las tendencias generales en las variaciones del tamaño atómico y de la primera energía de ionización en un período y en un grupo o familia de la tabla periódica.

b) Ordena los siguientes elementos según el tamaño creciente de sus átomos, justificando la respuesta: Si, Ne, F, Mg, S y K.

c) Ordena los siguientes elementos según el valor creciente de su primera energía de ionización, justificando las posibles anomalías, en su caso: Al, Ne, P, Mg, S y K.

DATOS: Z (F) = 9; Z (Ne) = 10; Z (Mg) = 12; Z (Al) = 13; Z (Si) = 14; Z (S) = 16; Z (K) = 19.

Solución:

a) El radio atómico es una propiedad periódica que disminuye al avanzar en un período y crece o aumenta al descender en un grupo.

La energía de ionización es una propiedad periódica que aumenta al avanzar en un período y disminuye al bajar en un grupo.

La razón de esta variación se encuentra en que al avanzar en un período, se produce un incremento de la carga nuclear y la ubicación del electrón diferenciador, electrón demás que tiene un átomo de un elemento respecto a otro átomo del elemento anterior, en el mismo nivel energético, lo que se traduce en un aumento de la fuerza atractiva núcleo-electrón y en consecuencia a una disminución del radio atómico y un aumento de la primera energía de ionización.

El aumento del radio atómico y disminución de la primera energía de ionización al bajar en un grupo, se debe a que, aunque se va incrementando la carga nuclear, los electrones se van situando en niveles cada vez más alejados del núcleo y, por ello, la fuerza atractiva núcleo-electrón va haciéndose cada vez menor y ello provoca los efectos citados.

b) Siguiendo lo expuesto en el apartado anterior, es decir, el tamaño de los átomos disminuye al avanzar de izquierda a derecha en un período y crece cuando se baja en un grupo, el orden creciente del radio atómico de los elementos propuestos es:

radio (Ne) < radio (F) < radio (S) < radio (Si) < radio (Mg) < radio (K).

c) El orden creciente de la primera energía de ionización de los elementos que se proponen, teniendo presente que esta propiedad aumenta al avanzar en un período y disminuye al bajar en un grupo, es: E.I. (K) < E.I. (Al) < E.I. (Mg) < E.I. (S) < E.I. (P) < E.I. (Ne). Los valores anómalos de las energías de ionización de los elementos Mg y P, se deben a que las estructuras electrónicas de la capa de valencia subnivel lleno (Mg $3s^2$) y subnivel semilleno (P $3s^2 3p^3$) presentan una gran estabilidad.

CUESTIÓN 4.- En la reacción: $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$, en un determinado momento, el hidrógeno está reaccionando a la velocidad de $0,09 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$. Se pregunta:

a) La velocidad a la que está reaccionando el nitrógeno.

b) La velocidad con la que se está formando el amoníaco en el mismo momento.

c) De cuáles de las siguientes magnitudes depende la constante de velocidad de una reacción, justificando la respuesta: 1º.- de las concentraciones de los reactivos; 2º.- de las concentraciones de los productos; 3º.- de la temperatura.

Solución:

a) La velocidad de reacción es la rapidez con la que desaparecen los reactivos o se forman los productos de la reacción en la unidad de tiempo. En general, la expresión de la velocidad para la reacción propuesta es:

$$v = k \cdot [N_2] \cdot [H_2]^3, \text{ y en función de reactivos y productos, } v = -\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[H_2]}{3 \cdot \Delta t} = \frac{\Delta[NH_3]}{2 \cdot \Delta t}.$$

De la ecuación química se deduce que, por cada mol de nitrógeno que desaparece se consumen 3 de hidrógeno, luego, la velocidad de reacción del nitrógeno será 3 veces inferior a la del hidrógeno, es decir:

$$\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[H_2]}{3 \cdot \Delta t} \text{ o lo que es lo mismo, } v_{N_2} = \frac{v_{H_2}}{3}$$

Sustituyendo valores y operando, sale para la velocidad de reacción del nitrógeno:

$$v_{N_2} = \frac{0,09 \frac{\text{mol} \cdot L^{-1}}{s}}{3} = 0,03 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}.$$

b) También se deduce de la ecuación química que, por cada tres moles de hidrógeno que se consumen se forman 2 moles de amoníaco, por lo que, la velocidad de reacción de formación del amoníaco será dos tercios de la del hidrógeno, luego:

$$\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = \frac{2 \cdot \Delta[H_2]}{3 \cdot \Delta t} \text{ o lo que es lo mismo, } v_{NH_3} = \frac{2 \cdot v_{H_2}}{3}$$

Sustituyendo valores en la expresión anterior y operando, sale para la velocidad del amoníaco:

$$v_{NH_3} = \frac{2 \cdot 0,09 \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}{\text{s}}}{3} = 0,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

c) Según Arrhenius, la constante de velocidad depende de la temperatura y energía de activación.

De su ecuación $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, se deduce que la constante de velocidad k depende, además de la energía de activación E_a , de la temperatura. En efecto, si se aumenta la temperatura, aumenta el exponente $\frac{-E_a}{R \cdot T}$,

aumenta el factor $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, y en consecuencia aumenta k. Lo contrario ocurre si se disminuye la temperatura.

CUESTIÓN 6.- a) Formula los siguientes compuestos orgánicos:

a₁) 3,4-dimetilpentano; a₂) 4-cloropentanal; a₃) metilbenceno (tolueno);
a₄) etilpropiléter; a₅) etilmetilamina.

b) Nombra los siguientes compuestos orgánicos:

b₁) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$; b₂) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHOHCH}_3$;
b₃) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$; b₄) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;
b₅) $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Solución:

a) a₁) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$; a₂) $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$; a₃) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$.

a₄) $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; a₅) $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_3$;

b) b₁) 3,4-dimetilpenteno-1; b₂) 3-metil-2-butanol; b₃) 3-metilbutanoico;

b₄) propanoato de propilo; b₅) etilpropiléter.

BLOQUE 2

PROBLEMA 2A.- El análisis químico del agua oxigenada, se realiza disolviendo una muestra en ácido sulfúrico diluido y valorando con una disolución de permanganato de potasio, según la reacción (no ajustada):



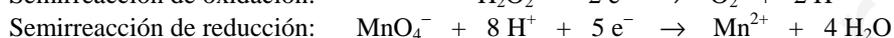
A una muestra de 25 mL de agua oxigenada se le añaden 10 mL de ácido sulfúrico diluido y se valora con permanganato de potasio 0,02 M, gastándose 25 mL.

- Escribe la ecuación ajustada de esta reacción.
- Calcula la molaridad de la disolución de agua oxigenada.
- ¿Qué volumen de oxígeno, medido a 0 °C y 1 atm de presión, produce la reacción?

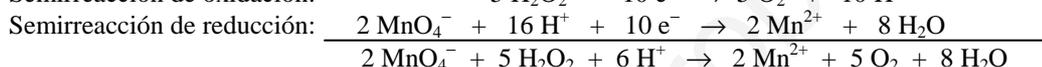
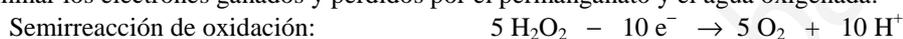
DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

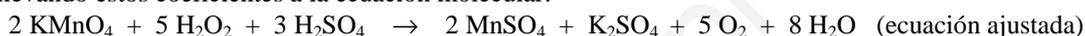
a) Las semirreacciones de oxido-reducción, ajustadas atómica y electrónicamente son:



Sumando ambas semirreacciones, después de multiplicar la primera por 5 y la segunda por 2, para eliminar los electrones ganados y perdidos por el permanganato y el agua oxigenada:



y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular:



b) Para calcular la concentración molar de la disolución de agua oxigenada, se necesita conocer sus moles disueltos en el volumen dado y, para ello, se determinan los moles consumidos de KMnO_4 en la valoración. De la estequiometría de la ecuación química se obtienen los moles de H_2O_2 , y de la definición de molaridad la concentración molar de la disolución:

$$\text{Moles consumidos de } \text{KMnO}_4: n = M \cdot V = 0,02 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,025 \text{ L} = 0,0005 \text{ moles};$$

$$\text{Moles de } \text{H}_2\text{O}_2: 0,0005 \text{ moles } \text{KMnO}_4 \cdot \frac{5 \text{ moles } \text{H}_2\text{O}_2}{2 \text{ moles } \text{KMnO}_4} = 0,00125 \text{ moles.}$$

Como estos moles se encuentran disueltos en un volumen de 0,025 L, la concentración molar de la disolución es:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,00125 \text{ moles}}{0,025 \text{ L}} = 0,05 \text{ M.}$$

c) De la estequiometría de la reacción se calculan los moles de oxígeno que se desprenden, y aplicando a estos la ecuación de estado de los gases ideales se obtiene el volumen que ocupan.

$$0,0005 \text{ moles } \text{KMnO}_4 \cdot \frac{5 \text{ moles } \text{O}_2}{2 \text{ moles } \text{KMnO}_4} = 0,00125 \text{ moles de } \text{O}_2, \text{ que llevados a la ecuación de estado de}$$

los gases ideales, despejando el volumen y operando:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,00125 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 0,028 \text{ L.}$$

Resultado: b) 0,05 M; c) $V = 0,028 \text{ L} = 28,0 \text{ mL}$.

BLOQUE 3

CUESTIÓN 3A.- a) Deduce razonadamente si se forma un precipitado de sulfato de bario, BaSO_4 , al mezclar 100 mL de sulfato de sodio, Na_2SO_4 , $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ y 50 mL de cloruro de bario, BaCl_2 , 0,015 M.

b) Indica como evolucionará el equilibrio anterior en cada uno de los tres supuestos siguientes:

b₁) Se añade Ba^{2+} en forma de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. b₂) Se añade SO_4^{2-} en forma de K_2SO_4 .

b₃) Se aumenta el volumen añadiendo agua hasta 1 L.

DATOS: $K_{\text{ps}} = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Solución:

a) Las sales en disolución se encuentran totalmente ionizadas.

Para conocer las concentraciones de los distintos iones en la disolución que se forma al mezclar ambas disoluciones, se determinan sus moles, se dividen por el volumen total de la nueva disolución y se halla el producto iónico, que se compara con el producto de solubilidad dado; si Q es menor o igual que K_s no se producirá precipitación y si es mayor sí.

Moles de NaSO_4 : $n = M \cdot V = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \cancel{\text{L}^{-1}} \cdot 0,1 \cancel{\text{L}} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ moles de } \text{SO}_4^{2-}$.

Moles de MgCl_2 : $n = M \cdot V = 0,015 \text{ moles} \cdot \cancel{\text{L}^{-1}} \cdot 0,050 \cancel{\text{L}} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles de } \text{Ba}^{2+}$.

El equilibrio de ionización del BaSO_4 es: $\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$.

Las concentraciones de los iones SO_4^{2-} y Mg^{2+} en la nueva disolución, cuyo volumen es 150 mL

$$\text{son: } [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{0,000075 \text{ moles}}{0,15 \text{ L}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}; \quad [\text{Ba}^{2+}] = \frac{0,00075 \text{ moles}}{0,15 \text{ L}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Sustituyendo las concentraciones en la expresión del producto iónico del BaSO_4 y operando: $Q = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot 5 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}^2$ que es mucho mayor que K_s , lo que pone de manifiesto que se produce precipitación.

b) b₁) Al añadir Ba^{2+} en forma de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ el equilibrio no se altera, pues en la disolución hay un exceso de iones Ba^{2+} respecto de los iones SO_4^{2-} , no evolucionando el equilibrio anterior por no haber suficientes iones SO_4^{2-} para provocar más precipitado.

b₂) Es el caso contrario al anterior, es decir, hay un exceso de iones Ba^{2+} y la adición de iones SO_4^{2-} , en forma de K_2SO_4 , favorece la producción de más precipitado, evolucionando el equilibrio hacia la izquierda.

b₃) Si se aumenta el volumen añadiendo agua hasta 1 L, la concentración de los iones disminuye en la misma proporción, pero manteniendo el producto iónico Q mayor que K_s , por lo que el equilibrio no evoluciona en ningún sentido.

BLOQUE 4

PROBLEMA 4A.- El yodo reacciona con el hidrógeno según la siguiente ecuación:



El análisis de una mezcla gaseosa de I_2 , H_2 y HI contenida en un recipiente de 1 L a 227 °C, donde se ha alcanzado el equilibrio, dio el siguiente resultado: $2,21 \cdot 10^{-3}$ moles de HI ; $1,46 \cdot 10^{-3}$ moles de I_2 y $2,09 \cdot 10^{-3}$ moles de H_2 .

a) ¿Cuál es la presión de cada gas en el equilibrio y presión total a 227 °C?

b) Escribe la expresión de K_p y calcula su valor numérico.

c) En el mismo recipiente, después de hecho el vacío, se introducen 10 g de I_2 y 10 g de HI y se mantiene la temperatura de 227 °C. Calcula la cantidad (en gramos) de cada uno de los componentes de la mezcla gaseosa cuando se alcanza el equilibrio.

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{I}) = 126,9 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) Llevando los moles de cada uno de los gases a la ecuación de estado de los gases ideales, se obtiene, después de despejar la presión, sustituir las demás variables por sus valores y operar, el valor de la presión para cada gas:

$$P_{\text{HI}} \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{HI}} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2,21 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0,091 \text{ atm}.$$

$$P_{\text{I}_2} \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{I}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1,46 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0,06 \text{ atm}.$$

$$P_{\text{H}_2} \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{H}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2,09 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0,086 \text{ atm}.$$

La presión total en el equilibrio es la suma de las presiones parciales de los gases:

$$P_t = P_{\text{HI}} + P_{\text{I}_2} + P_{\text{H}_2} = 0,091 \text{ atm} + 0,06 \text{ atm} + 0,086 \text{ atm} = 0,237 \text{ atm}.$$

También puede obtenerse la presión total en el equilibrio sumando los moles totales de los gases en el equilibrio, despejando la presión de la ecuación de estado de los gases ideales, sustituir las variables por sus valores y operar.

$$b) K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{I_2} \cdot P_{H_2}} = \frac{0,091^2 \text{ atm}^2}{0,06 \text{ atm} \cdot 0,086 \text{ atm}} = 1,6.$$

Por ser el número de moles en cada miembro del equilibrio iguales, $\Delta n = 0$, por lo que K_c tiene el mismo valor que K_p . En efecto, de la expresión que relaciona ambas constantes: $K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, y como $(R \cdot T)^0 = 1$, resulta que $K_c = K_p$.

$$c) \text{ Los moles que se introducen de HI e } I_2 \text{ son: } n(\text{HI}) = 10 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{127,9 \text{ g}} = 0,078 \text{ moles};$$

$$n(I_2) = 10 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{253,8 \text{ g}} = 0,0394 \text{ moles}.$$

Al ser superior el número de moles de HI, el equilibrio se produce al descomponerse el HI en sus elementos. Los moles iniciales y en el equilibrio, siendo x los moles que se disocian de HI por mol, son:

	$I_2(g)$	+	$H_2(g)$	\rightleftharpoons	$2 HI(g)$
Moles iniciales:	0,0394		0		0,078
Moles en el equilibrio:	$0,0394 + x$		x		$0,078 - 2 \cdot x$

Por ser el volumen del recipiente 1 L, los moles de cada especie coincide con su concentración, por lo que llevándolas a la constante de equilibrio K_c y resolviendo la ecuación de segundo grado que aparece, se obtiene el valor de x :

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[I_2] \cdot [H_2]} \Rightarrow 1,6 = \frac{(0,078 - 2 \cdot x)^2}{(0,0394 + x) \cdot x} \Rightarrow 2,4 \cdot x^2 - 0,375 \cdot x + 0,006 = 0.$$

Las soluciones de la ecuación son: $x_1 = 0,138$ moles, superior a los introducidos y por tanto no válida, y $x_2 = 0,0181$ moles, solución válida por ser inferior a los valores introducidos.

Los moles de cada gas en el equilibrio son: $n(I_2) = 0,0575$ moles; $n(H_2) = 0,0181$ moles y $0,0418$ moles de HI, que pasados a gramos son:

$$I_2: 0,0575 \text{ moles} \cdot \frac{253,8 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 14,59 \text{ g}; \quad H_2: 0,0181 \text{ moles} \cdot \frac{2 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,0362 \text{ g};$$

$$HI: 0,0418 \text{ moles} \cdot \frac{127,9 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 5,346 \text{ g}.$$

**Resultado: a) P (HI) = 0,091 atm; P (I₂) = 0,06 atm; P (H₂) = 0,086 atm; P_t = 0,237 atm;
b) K_p = 1,6; c) 5,346 g HI; 0,0362 g H₂; 14,59 g I₂.**

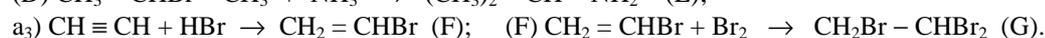
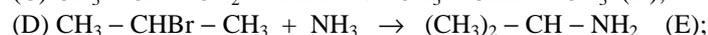
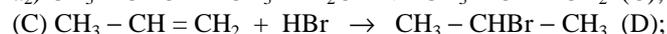
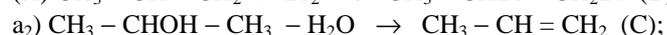
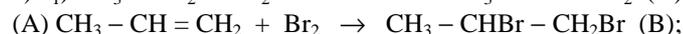
BLOQUE 5

CUESTIÓN 5A.- a) Formula cada uno de los productos orgánicos que aparecen en las siguientes reacciones:



b) Nombra los compuestos orgánicos A, B, C, D, E, F y G del esquema anterior.

Solución:



b) (A): $CH_3 - CH = CH_2$ propeno; (B): $CH_3 - CHBr - CH_2Br$ 1,2-dibromopropano;

(C): $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$ propeno; (D): $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{CH}_3$ 2-bromopropano;
(E): $(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - \text{NH}_2$ isopropilamina; (1-metil-etilamina); (F): $\text{CH}_2 = \text{CHBr}$ bromoeteno;
(G): $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CHBr}_2$ 1,1,2-tribromoetano.

CUESTIÓN 5B.- Formula o nombra, según corresponda:

a) Propanona; b) 1, 2, 3-propanotriol; c) ácido butanoico; d) trióxido de azufre;
e) pentaóxido de dinitrógeno; f) $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$;
g) $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_3$; h) NaClO ; i) O_3 ; j) H_3PO_4 .

Solución:

a) $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$; b) $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$; c) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$;
d) SO_3 ; e) N_2O_5 ; f) 3-pentín-2-ol; g) 2-metilpropano; h) hipoclorito de sodio;
i) ozono; j) ácido fosfórico.

www.yoquieroaprobar.es

BLOQUE 1

CUESTIÓN 1-A.- Considera los elementos con números atómicos 4, 11, 17 y 33. Razona y justifica cada uno de los siguientes apartados:

- Escribe la configuración electrónica, señalando los electrones de la capa de valencia.**
- Indica a qué grupo del sistema periódico pertenece cada elemento y si es o no metal.**
- Ordena de menor a mayor los elementos según su electronegatividad.**
- ¿Qué estado de oxidación será el más frecuente para cada elemento?**

Solución:

a) Por ser los átomos de los elementos eléctricamente neutros, su número de protones del núcleo Z es también el número de electrones de su corteza, por lo que las configuraciones electrónicas de estos elementos son:

$Z = 4$: $1s^2 2s^2$; los electrones de la capa de valencia son los que se encuentran en el último nivel de la corteza electrónica, los que el átomo puede perder o ganar para conseguir la configuración electrónica del gas noble más próximo. En este caso, los electrones de valencia son los 2 electrones $2s$.

$Z = 11$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; siendo el electrón de la capa de valencia el $3s$.

$Z = 17$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$; siendo sus electrones de la capa de valencia los 7 electrones $3s 3p$.

$Z = 33$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$; con los 5 electrones $4s 4p$ en la capa de valencia.

b) El grupo del sistema periódico al que pertenece cada elemento se determina por los orbitales que constituyen la capa de valencia. Si el elemento posee un electrón en el orbital ns pertenece al grupo uno; si contiene en dicho orbital dos electrones pertenece al grupo 2; si los orbital que se están llenando son los cinco $(n-1)d$, el elemento puede pertenecer a uno de los grupos 3 al 12 según sea el número de electrones que posea en dicho orbital (1 a 10); y finalmente, si los orbitales que se están completando son los tres np , el elemento puede pertenecer a uno de los grupos 13 al 18 según sea el número de electrones en ese orbital (1 a 6). Es decir, grupo al que pertenece el elemento: grupos (1 o 2) = número de electrones ns ; grupos (3 a 12) = $[2 + \text{número de electrones } (n-1)d]$; y grupos (13 a 18) = $12 + \text{número de electrones } np$. Luego, el elemento de $Z = 4$ pertenece al grupo 2 (2 electrones en el orbital $2s$); el de $Z = 11$ al grupo 1 (1 electrón en el orbital $3s$); el de $Z = 17$ al grupo 17 ($12 + 5$ electrones $3p$); y el de $Z = 33$ al grupo 15 ($12 + 3$ electrones $4p$).

En el sistema periódico los metales se encuentran situados en la parte izquierda y central de la tabla, los situados desde el grupo 1 hasta el grupo 12, avanzando un lugar hacia la derecha a medida que se pasa al siguiente período, por lo que, sólo los elementos de $Z = 4$ y $Z = 11$ son metales.

c) La electronegatividad es una propiedad periódica que aumenta al avanzar en un período de izquierda a derecha y disminuye al bajar en un grupo. Generalmente, los metales son los que poseen una menor electronegatividad y los no metales son los más electronegativos, luego, el elemento de $Z = 11$ es el menos electronegativo, el de $Z = 4$ es algo más electronegativo, le sigue el de $Z = 33$ con un poco más de electronegatividad y, el más electronegativo es el de $Z = 17$; es decir, el orden en el que aumenta la electronegatividad de los elementos es: electronegatividad creciente ($Z = 11 < Z = 4 < Z = 33 < Z = 17$).

d) Estado de oxidación de un átomo, en un compuesto, es el número de electrones que ha ganado o perdido respecto del átomo neutro. Si el compuesto es covalente, el par de electrones de cada uno de los enlaces se asigna al átomo del elemento más electronegativo. Luego, los elementos de $Z = 4$ y $Z = 11$, elementos alcalinotérreo y alcalino, respectivamente, poseen un estado de oxidación, en sus compuestos iónicos, $+2$ y $+1$ por ceder 2 electrones el primero y 1 electrón el segundo. Por el contrario, el estado de oxidación más frecuente del elemento de $Z = 17$ es -1 por ganar sus átomos en los compuestos iónicos un electrón; mientras que el elemento de $Z = 33$ posee un estado de oxidación -3 es el más frecuente.

BLOQUE 2.

PROBLEMA 2 B.- En la combustión de 9,2 g de etanol, C_2H_6O (l), a $25^\circ C$ se desprenden 274,1 kJ, mientras que en la combustión de 8,8 g de etanal C_2H_4O (l), a $25^\circ C$ se desprenden 234,5 kJ. En estos procesos de combustión se forman CO_2 (g) y H_2O (l) como productos.

- Escribe las ecuaciones ajustadas correspondientes a la combustión del etanol y etanal.**
- Calcula el calor desprendido en la combustión de 1 mol de etanol y de 1 mol de etanal.**
- Mediante la reacción con oxígeno (g) el etanol (l) se transforma en etanal (l) y agua (l).
Calcula ΔH° para la transformación de 1 mol de etanol (l) en etanal (l).**

DATOS: A_r (H) = 1 u; A_r (C) = 12 u; A_r (O) = 16 u.

Solución:

a) Las ecuaciones correspondientes a las reacciones de combustión del etanol y etanal ajustadas son:

$$\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}; \quad \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \frac{5}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}.$$

b) Los moles de etanol y etanal que se queman son:

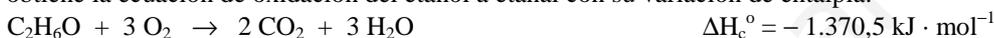
$$9,2 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}}{46 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}} = 0,2 \text{ moles } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}; \quad 8,8 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_4\text{O}}{44 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_4\text{O}} = 0,2 \text{ moles } \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$$

y si al quemar 0,2 moles de cada una de las sustancias se desprenden, respectivamente, 274,1 y 234,5 kJ, la combustión de un mol de etanol y de etanal desprenderán:

$$274,1 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}}{0,2 \text{ moles } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}} = 1.370,5 \text{ kJ}; \quad 234,5 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_4\text{O}}{0,2 \text{ moles } \text{C}_2\text{H}_4\text{O}} = 1.172,5 \text{ kJ}$$

es decir, $\Delta H_c^\circ (\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = -1.370,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, y $\Delta H_c^\circ (\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) = -1.172,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

c) Aplicando a las ecuaciones de combustión del etanol (I) y etanal (II) del apartado a) la ley de Hess, se obtiene la ecuación de oxidación del etanol a etanal con su variación de entalpía:



Invertiendo la ecuación de combustión del etanal, cambiando el signo de su entalpía y sumando las dos ecuaciones, resulta la ecuación de oxidación del etanol a etanal:



Resultado: b) $\Delta H_c^\circ = -1.370,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_c^\circ = -1.172,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; c) $\Delta H_r^\circ = -198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

BLOQUE 3

CUESTIÓN 3 B.- a) Ordena razonadamente las siguientes sales de mayor a menor solubilidad en agua: BaSO₄, ZnS, CaCO₃, AgCl.

b) Explica si se formará un precipitado de cloruro de plata al mezclar 100 ml de cloruro de sodio, NaCl, 2 · 10⁻⁵ M con 100 mL de nitrato de plata, AgNO₃, 6 · 10⁻⁵ M.

DATOS: P_s (BaSO₄) = 1,1 · 10⁻¹⁰; P_s (ZnS) = 2,5 · 10⁻²³; P_s (CaCO₃) = 9 · 10⁻⁹; P_s (AgCl) = 1,1 · 10⁻¹⁰.

Solución:

a) Mientras menor es el producto de solubilidad de una sal más insoluble es, ocurriendo todo lo contrario cuanto mayor es el producto de solubilidad, es decir, es más soluble; luego, del análisis de los productos de solubilidad de las sales propuestas, teniendo presente que todas tienen el mismo equilibrio de solubilidad, pueden ordenarse de mayor a menor solubilidad.

Los equilibrios de solubilidad son: $\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \Rightarrow P_s = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = S^2$;
 $\text{ZnS} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} \Rightarrow P_s = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = S^2$; $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \Rightarrow P_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = S^2$;
 $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \Rightarrow P_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = S^2$; y como la solubilidad de cada sal se obtiene de la raíz cuadrada de los productos de solubilidad, puede afirmarse que el orden de solubilidad decreciente de las sales que se proponen es CaCO₃ la más soluble, AgCl de igual solubilidad que BaSO₄ las siguientes menos solubles y la menos soluble de todas ZnS; es decir, $\text{CaCO}_3 > \text{AgCl} = \text{BaSO}_4 > \text{ZnS}$

b) Las sales están totalmente ionizadas en disolución, y para conocer las concentraciones de los distintos iones en la disolución que se forma al mezclar ambas disoluciones, se determinan sus moles, se dividen por el volumen total de la nueva disolución. Para conocer si se forma o no precipitado se halla el

producto iónico, Q, que se compara con el producto de solubilidad dado; si Q es menor o igual que K_s , no hay precipitación y si es mayor sí.

$$\text{Moles de NaCl: } n = M \cdot V = 2 \cdot 10^{-5} \text{ moles } \cdot 0,1 \text{ L} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ moles de Cl}^-.$$

$$\text{Moles de AgNO}_3: n = M \cdot V = 6 \cdot 10^{-5} \text{ moles } \cdot 0,1 \text{ L} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ moles de Ag}^+.$$

El equilibrio de ionización del AgCl es: $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$.

Las concentraciones de los iones Cl^- y Ag^+ en la nueva disolución son:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0,000002 \text{ moles}}{0,2 \text{ L}} = 0,00001 = 10^{-5} \text{ M}; \quad [\text{Mg}^{2+}] = \frac{0,000006 \text{ moles}}{0,2 \text{ L}} = 0,00003 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}.$$

Sustituyendo estas concentraciones en la expresión del producto iónico y operando sale:

$Q = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 10^{-5} \text{ M} \cdot 6 \cdot 10^{-5} \text{ M} = 6 \cdot 10^{-10} \text{ M}^2$ que al ser mayor que K_s , pone de manifiesto que se produce precipitación.

BLOQUE 4

PROBLEMA 4 B.- El ácido fluorhídrico, HF (aq), es un ácido débil siendo una de sus aplicaciones más importantes la capacidad de atacar el vidrio. Su equilibrio de disociación viene dado por:



Si 0,125 g de HF se disuelven en 250 mL de agua, calcula:

- El pH de la disolución resultante.
- El grado de disociación del ácido en estas condiciones.
- El volumen de una disolución 0,25 M de NaOH que debe añadirse a 100 mL de la disolución anterior para reaccionar completamente con el HF.

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{F}) = 19 \text{ u}$.

Solución:

$$M(\text{HF}) = 20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{a) La concentración inicial de la disolución del ácido es: } M = \frac{\text{moles}}{V(\text{L})} = \frac{0,125 \text{ g}}{20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,25 \text{ L}} = 0,025 \text{ M, y}$$

siendo x los moles de ácido que se disocian, las concentraciones al inicio y en el equilibrio de cada una de las especies son:



que llevadas a la constante de equilibrio del HF, sustituyendo las variables por sus valores y resolviendo la ecuación de segundo grado que aparece:

$$K_a = \frac{[\text{F}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HF}]} \Rightarrow 6,6 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{0,025 - x} \Rightarrow x^2 + 6,6 \cdot 10^{-4} \cdot x - 1,65 \cdot 10^{-5} = 0, \text{ que resuelta produce para } x$$

el valor 0,0038 M (los 0,025 M son 0,025 moles disueltos en un litro, y por ello, x también lo está).

$$\text{El pH de la disolución es: } \text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 0,0038 = 2,42.$$

También se puede resolver tomando α como grado de disociación y determinando al inicio y en el equilibrio las concentraciones de todas las especies:



que llevadas a la constante de equilibrio del HF, sustituyendo las variables por sus valores y resolviendo la ecuación de segundo grado que resulta:

$$K_a = \frac{[\text{F}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HF}]} \Rightarrow 6,6 \cdot 10^{-4} = \frac{0,025^2 \cdot \alpha^2}{0,025 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow 0,025 \cdot \alpha^2 + 1,65 \cdot 10^{-5} \cdot x - 1,65 \cdot 10^{-5} = 0, \text{ que resuelta da}$$

para α el valor 0,15 y para la concentración de protones: $[\text{H}^+] = 0,15 \cdot 0,025 = 0,0038 = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, y el pH de la disolución es: $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 3,8 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 3,8 = 3 - 0,58 = 2,42$.

b) El grado de disociación α , expresado en tanto por ciento, se obtiene multiplicando por 100 el cociente de dividir la concentración de una de las especies en el equilibrio entre la inicial del ácido:

$$\alpha = \frac{0,0038}{0,025} \cdot 100 = 15,2 \%$$

c) Los moles de ácido contenidos en los 100 mL de disolución son:

$n(\text{HF}) = M \cdot V = 0,025 \text{ moles} \cdot 0,100 \text{ L} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$, y por ser la estequiometría de la 1 a 1, estos son también los moles de base, NaOH, que han de encontrarse disueltos en el volumen de su disolución que se tome, el cuál se determina de la definición de molaridad:

$$M = \frac{n \text{ moles}}{V \text{ (L)}} \Rightarrow V = \frac{n \text{ moles}}{M \text{ (moles} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles}}{0,25 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,01 \text{ L} = 10 \text{ mL}$$

Resultado: a) pH = 2,42; b) α = 15,2 %; c) V = 10 mL.

BLOQUE 5

CUESTIÓN 5 A.- La síntesis del amoníaco, NH₃, tiene una gran importancia industrial. Sabiendo que la entalpía de formación del amoníaco es $-46,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Indica las condiciones de presión y temperatura (alta o baja) más favorables para la síntesis del amoníaco, justificando la respuesta.**
- A bajas temperaturas la reacción es demasiado lenta para su utilización industrial. Indica razonadamente cómo podría modificarse la velocidad de la reacción para hacerla rentable industrialmente.**

Solución:

a) La reacción de síntesis del amoníaco es: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$.

Si la reacción es exotérmica, se desprenden $46,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, se favorece la formación de NH₃ retirando calor del medio, es decir, disminuyendo la temperatura; y por haber un menor número de moles en los productos que en los reactivos, un aumento de la presión (disminución del volumen del reactor), desplaza el equilibrio hacia la derecha favoreciendo la producción de amoníaco.

b) Elevando la presión de los reactivos N₂ y H₂, calentándolos a temperaturas altas (unos 500 °C) y utilizando un catalizador (aumenta la velocidad de reacción de los gases N₂ y H₂ al disminuir la energía de activación), se desplaza el equilibrio hacia la formación de NH₃ y hace rentable el proceso de síntesis.

BLOQUE 1.

CUESTIÓN 1 B.- a) Representa la estructura de Lewis del tricloruro de nitrógeno, NCl_3 , describe razonadamente su geometría, represéntala y justifica si esta molécula es o no polar.

b) A partir de los datos anteriores y teniendo en cuenta la posición relativa del N y del P en la tabla Periódica, indica si son verdaderas o falsas las siguientes proposiciones referidas a la molécula de PCl_3 .

b₁) Al átomo de P le rodean tres pares de electrones.

b₂) El átomo de P no presenta ningún par de electrones solitarios.

b₃) La distribución de pares electrónicos alrededor del átomo de P es tetraédrica.

b₄) El PCl_3 presenta una geometría trigonal plana.

DATOS: N (Z = 7); Cl (Z = 17); P (Z = 15).

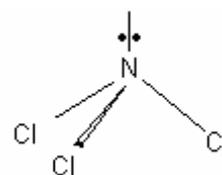
Solución:

a) El N, átomo central de la molécula, posee la siguiente configuración electrónica en su capa de valencia N: $2s^2 2p^3$, con tres electrones desapareados (uno en cada uno de los orbitales atómicos 2p), y un par de electrones apareados en el orbital 2s. El cloro posee en su capa de valencia la configuración electrónica Cl: $3s^2 3p^5$, con un orbital 3p con un electrón desapareado. Para conseguir la configuración electrónica del siguiente gas noble, el átomo de N se une compartiendo un par de electrones con tres átomos de Cl, siendo la estructura de Lewis de la molécula:



Según el método de repulsión de pares de electrones del nivel de valencia, RPENV, los pares de electrones compartidos y libres que rodean al átomo central, se orientan en el espacio alejándose lo más posible para conseguir la menor repulsión entre ellos. De esta orientación depende la geometría de la molécula.

En el caso de la molécula NCl_3 , desde el átomo de nitrógeno los pares de electrones compartidos y libres se dirigen hacia los vértices de un tetraedro regular, situándose el par libre en el vértice superior y los compartidos en los vértices de la base, donde se unen a los átomos de cloro. Debido a la mayor interacción entre el par libre y los pares compartidos, el tetraedro sufre una pequeña distorsión cerrándose los ángulos Cl — N — Cl y adoptando la molécula la geometría piramidal trigonal.



Aunque los átomos de N y Cl poseen la misma electronegatividad y, por ello, los enlaces N — Cl son apolares, debido al momento dipolar del par de electrones libres la molécula es polar.

b) b₁) Falsa. Por encontrarse los elementos N y P en el mismo grupo de la tabla periódica, el 15, los átomos de estos elementos poseen la misma configuración electrónica en su capa de valencia, por lo que, en la molécula de PCl_3 el átomo de P se encuentra rodeado por cuatro pares de electrones, tres de ellos compartidos con los átomos de Cl y el otro libre.

b₂) Falsa. Como se ha expuesto en el apartado anterior, el átomo de P posee un par de electrones libres o no compartidos en la molécula PCl_3 .

b₃) Verdadera. Lo mismo que le ocurre a la molécula NCl_3 , el método RPENV indica que los pares de electrones compartidos y libres se orientan en el espacio tetraédricamente.

b₄) Falsa. Si la geometría de la molécula PCl_3 fuese plana trigonal no podría contener el par de electrones libres, por lo que, al igual que le ocurre al tricloruro de nitrógeno, la geometría de esta molécula es piramidal trigonal.

BLOQUE 2.

PROBLEMA 2 B.- La gasolina es una mezcla compleja de hidrocarburos que a efectos prácticos se considera que está constituida por octano, C_8H_{18} (l). La combustión de un hidrocarburo produce agua y dióxido de carbono. Se quema completamente 60 L de octano. Calcula:

a) El volumen de aire (en m^3), que se necesitará, medido a 765 mm Hg y 25 °C, para llevar a cabo esta combustión.

b) La masa de agua, en kg, producida en dicha combustión.

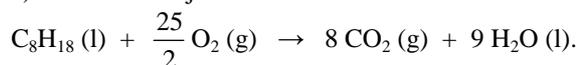
c) El calor que se desprende.

DATOS: Aire (21 % O_2) en volumen; $d(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 0,8 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ[\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})] = -249,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

$$M(C_8H_{18}) = 114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

a) La ecuación ajustada de la combustión del octano es:



Los moles correspondientes a los 60 L de octano que se queman se obtienen despejando su masa de la expresión de la densidad: $d = \frac{\text{masa}}{V} \Rightarrow m = d \cdot V = 0,8 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \cdot 60 \text{ L} = 48.000 \text{ g}$ de C_8H_{18} ,

a los que corresponden el número de moles: $48.000 \text{ g } C_8H_{18} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_8H_{18}}{114 \text{ g } C_8H_{18}} = 421,05 \text{ moles de } C_8H_{18}$.

Como la estequiometría de la reacción indica que por cada mol de octano se consumen 12,5 moles de oxígeno, los moles de este elemento que se necesitan son $421,05 \cdot 12,5 = 5.263,13$ moles de O_2 a los que corresponde un volumen en las condiciones dadas de:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{5263,13 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{765 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}} = 127.769,26 \text{ L de } O_2,$$

y por ser el volumen del N_2 en el aire el 79 % y el del O_2 el 21 %, el volumen de aire que ha de emplearse es $127.769,26 \text{ L } O_2 \cdot \frac{100 \text{ L aire}}{21 \text{ L } O_2} = 608.425,05 \text{ L}$ de aire, que expresado en metros cúbicos son:

$$608.425,05 \text{ dm}^3 \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1.000 \text{ dm}^3} = 608,43 \text{ m}^3 \text{ de aire.}$$

b) Aplicando a los moles de octano los correspondientes factores de conversión y relación molar $H_2O-C_8H_{18}$ (9 a 1), se obtienen los kg de agua que se producen:

$$421,05 \text{ moles } C_8H_{18} \cdot \frac{9 \text{ moles } H_2O}{1 \text{ mol } C_8H_{18}} \cdot \frac{18 \text{ g } H_2O}{1 \text{ mol } H_2O} \cdot \frac{1 \text{ kg } H_2O}{1.000 \text{ g } H_2O} = 68,21 \text{ kg de agua.}$$

c) El calor que se desprende, calor de combustión, se obtiene de la expresión:

$\Delta H_c = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}$, y teniendo presente que los elementos simples no tienen entalpía estándar de formación, la expresión anterior queda de la forma:

$\Delta H_c = 8 \cdot \Delta H_f^\circ(CO_2) + 9 \cdot \Delta H_f^\circ(H_2O(l)) - \Delta H_f^\circ(C_8H_{18}(l))$, en la que sustituyendo las variables que se conocen por sus valores y operando sale:

$\Delta H_c = 8 \cdot (-393,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 9 \cdot (-285,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-249,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 5.470,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, luego, la combustión de los 421,05 moles de C_8H_{18} producen el calor:

$$421,05 \text{ moles } C_8H_{18} \cdot 5.470,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.303.311,92 \text{ kJ, o expresado en kilocalorías:}$$

$$421,05 \text{ moles } C_8H_{18} \cdot 5.470,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol } C_8H_{18}} \cdot \frac{1.000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \cdot \frac{0,24 \text{ cal}}{1 \text{ J}} \cdot \frac{1 \text{ kcal}}{1.000 \text{ cal}} = 552.794,86 \text{ kcal.}$$

Resultado: a) $V = 608,43 \text{ m}^3$; b) $68,21 \text{ Kg } H_2O$; c) $2.303.311,92 \text{ kJ}$ o $552.794,86 \text{ Kcal}$.

BLOQUE 3.

CUESTIÓN 3 A.- Uno de los métodos utilizado industrialmente para la obtención de hidrógeno consiste en hacer pasar una corriente de vapor de agua sobre carbón al rojo, según la reacción:



Contesta razonadamente a las siguientes cuestiones:

a) **¿Cómo afectan los siguientes cambios al rendimiento de producción de H_2 ?:**

- a₁) **La adición de C (s).**
- a₂) **El aumento de temperatura.**
- a₃) **La reducción del volumen del recipiente.**

b) **¿A partir de qué temperatura el proceso de obtención del hidrógeno es espontáneo?**

Solución:

El examen septiembre de la Comunidad se encuentra a vuestra disposición. No los incluyo en la página por la existencia de un pirata informático que ya se ha aprovechado de los exámenes de años anteriores.

www.yoquieroaprobar.es

El pirata informático es de Alicante y ofrece mis exámenes como resueltos por ellos para así captar clientes. YA SE ENCUENTRA A VUESTRA DISPOSICIÓN LOS EXÁMENES DE JUNIO Y SEPTIEMBRE DEL 2011.

www.yoquieroaprobar.es

OPCIÓN A

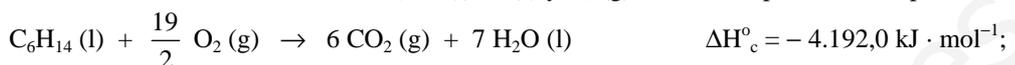
PROBLEMA 1.- Dadas las entalpías estándar de combustión del hexano líquido, C_6H_{14} (l), C (s) y H_2 (g), calcula:

- La entalpía de formación del hexano líquido a 25 °C.
- El número de moles de H_2 (g) consumidos en la formación de cierta cantidad de C_6H_{14} (l), si en la citada reacción se han liberado 30 kJ.

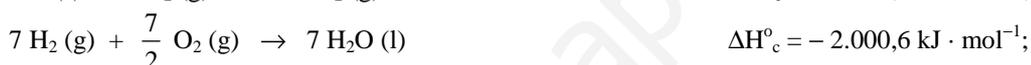
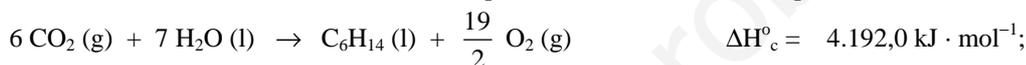
DATOS: ΔH_c° (kJ · mol⁻¹): C_6H_{14} (l) = - 4.192,0; C (s) = - 393,1; H_2 (g) = - 285,8. El agua siempre es líquida.

Solución:

Las reacciones de combustión del C_6H_{14} (l), C (s) y H_2 (g), con sus respectivas entalpías son:



Multiplicando la ecuación de combustión del C por 6, la del H por 7, incluida sus entalpías, invirtiendo la ecuación de combustión del C_6H_{14} , cambiando el signo a su entalpía, y sumándolas, ley de Hess, se obtiene la ecuación de síntesis del hexano líquido con el valor de su entalpía:



b) Si al desprenderse 167,2 kJ se consumen 7 moles de H_2 (g), cuando se desprenden 30 kJ se han consumido: $30 \text{ kJ} \cdot 7 \text{ moles} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{167,2 \text{ kJ}} = 1,256 \text{ moles}$.

Resultado: a) $\Delta H_f^\circ = - 167,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) 1,256 moles.

CUESTIÓN 2.- Dada la pila, a 298 K; Pt, H_2 (1 bar) | H^+ 1 M || Cu^{2+} 1 M | Cu (s). Indica, razonadamente, si son verdaderas o falsas cada una de las siguientes afirmaciones:

- El potenciales estándar de la pila es $\Delta E^\circ = + 0,34 \text{ V}$.
- El electrodo de hidrógeno actúa como cátodo.
- El ión Cu^{2+} tiene más tendencia a captar electrones que el ión H^+ .
- En la pila, el hidrógeno sufre una oxidación.

Solución:

a) Verdadera. El potencial de una pila se determina restando al potencial estándar del cátodo el del ánodo, es decir, $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$, y al ser el potencial estándar de reducción del electrodo de hidrógeno, ánodo, cero y el del cobre, cátodo, 0,34 V se comprueba que: $E^\circ_{\text{pila}} = 0,34 \text{ V} - 0 \text{ V} = 0,34 \text{ V}$.

b) Falsa. En toda pila electroquímica, el cátodo es el electrodo cuyo potencial estándar de reducción es el de valor más positivo o menos negativo, y como el potencial estándar de reducción del electrodo de hidrógeno es 0 V, este electrodo actúa de ánodo.

c) Verdadera. Mientras más positivo o menos negativo sea potencial estándar de reducción de un par, mayor es el carácter oxidante de su especie oxidada, es decir, mayor es la tendencia de dicha especie a aceptar electrones, y como el potencial estándar de reducción del par H^+/H_2 es 0 V y el del par Cu^{2+}/Cu es 0,34 V, se comprende que la especie Cu^{2+} tenga mayor tendencia a aceptar electrones que la especie H^+ .

d) Verdadera. La semirreacción que se produce en el ánodo es la oxidación del hidrógeno:



PROBLEMA 2.- Se preparan 200 mL de una disolución acuosa de ácido yódico, HIO_3 , que contiene 1,759 g de dicho compuesto. El pH de ésta disolución es 1,395.

- Calcula la constante de acidez, K_a , del ácido yódico.
- Si a 20 mL de la disolución de ácido yódico se le añaden 10 mL de una disolución de hidróxido sódico 0,1 M, razona si la disolución resultante será ácida, básica o neutra.

DATOAS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{I}) = 126,9 \text{ u}$.

Solución:

a) Los moles de ácido contenidos en los 200 mL de disolución son: $n = \frac{1,759 \text{ g}}{175,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,01$

mole, siendo la concentración de la disolución $M = \frac{0,01 \text{ moles}}{0,2 \text{ L}} = 0,05 \text{ M}$.

Si el pH de la disolución 1,395, la concentración de iones oxonios es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1,395} = 10^{0,605} \cdot 10^{-2} = 4,027 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, siendo las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio:

	$\text{HIO}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{IO}_3^-(\text{ac}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})$	
Concentración inicial:	0,05	0 0
Concentración en el equilibrio:	0,05 - 0,04027	0,04027 0,04027
	0,00973	0,04027 0,04027

Llevando estos valores a la constante de acidez, K_a , y operando sale el valor:

$$K_a = \frac{[\text{IO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIO}_3]} = \frac{0,04027^2}{0,00973} = 0,167.$$

b) La reacción de neutralización se realiza mol a mol, es decir:

$\text{HIO}_3(\text{ac}) + \text{NaOH}(\text{ac}) \rightarrow \text{NaIO}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, por lo que, determinando los moles de cada una de las especies que se consumen, puede determinarse el carácter de la disolución resultante en función de la especie en exceso.

Moles de ácido: $n = M \cdot V = 0,05 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,2 \text{ L} = 0,01 \text{ moles}$;

Moles de base: $n' = M' \cdot V' = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,01 \text{ moles}$.

Luego, si se consumen tanto los moles de ácido como los de base, ello indica que la disolución es de carácter neutro, es decir, su $\text{pH} = 7$.

Resultado: a) $K_a = 0,167$; b) Neutra.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Considera las especies químicas CO_3^{2-} , CS_2 , SiCl_4 y NCl_3 y responde razonadamente a las siguientes cuestiones:

- Representa la estructura de Lewis de cada una de las especies químicas propuestas.
- Indica la geometría molecular de cada una de las especies químicas.
- Explica si las moléculas SiCl_4 y NCl_3 tienen o no momento dipolar.

DATOS: $Z(\text{C}) = 6$; $Z(\text{N}) = 7$; $Z(\text{O}) = 8$; $Z(\text{Si}) = 14$; $Z(\text{S}) = 16$; $Z(\text{Cl}) = 17$.

Solución:

a) La configuración electrónica del último nivel en los átomos de carbono, oxígeno, azufre, silicio, cloro y nitrógeno son: $\text{C} \rightarrow 2s^2 2p^2$; $\text{O} \rightarrow 2s^2 2p^4$; $\text{S} \rightarrow 3s^2 3p^4$; $\text{Si} \rightarrow 3s^2 3p^2$; $\text{Cl} \rightarrow 3s^2 3p^5$; $\text{N} \rightarrow 2s^2 2p^3$.

Para escribir las estructuras de Lewis de las sustancias se determinan, para cada una de ellas, los números de electrones que necesitan cada átomo para alcanzar estructura de gas noble n , los electrones de valencia v , los electrones de enlace o compartidos c y los electrones solitarios o no compartidos s .

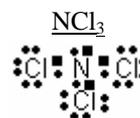
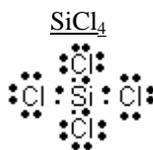
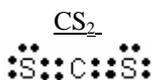
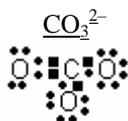
Para la molécula de CO_3^{2-} , $n = 8 \text{ e}^- (\text{C}) + 3 \cdot 8 \text{ e}^- (\text{O}) = 32 \text{ e}^-$; $v = 4 \text{ e}^- (\text{C}) + 3 \cdot 6 \text{ e}^- (\text{O}) + 2 \text{ e}^-$ por ser anión divalente $= 24 \text{ e}^-$; $c = n - v = 32 - 24 = 8 \text{ e}^-$ (4 pares); $s = 24 - 8 = 16 \text{ e}^-$ (8 pares).

Para la molécula CS_2 , $n = 8 e^- (\text{C}) + 2 \cdot 8 e^- (\text{S}) = 24 e^-$; $v = 4 e^- (\text{C}) + 2 \cdot 6 e^- (\text{S}) = 16 e^-$; $c = n - v = 24 - 16 = 8 e^-$ (4 pares); $s = 16 - 8 = 8 e^-$ (4 pares).

Para la molécula de SiCl_4 , $n = 8 e^- (\text{Si}) + 4 \cdot 8 e^- (\text{Cl}) = 40 e^-$; $v = 4 e^- (\text{Si}) + 4 \cdot 7 e^- (\text{Cl}) = 32 e^-$; $c = n - v = 40 - 32 = 8 e^-$ (4 pares); $s = v - c = 32 - 8 = 24 e^-$ (12 pares).

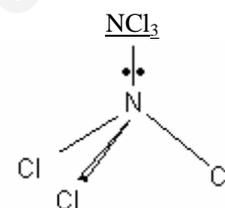
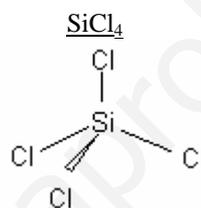
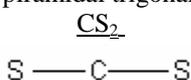
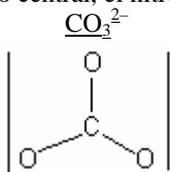
Para la molécula de NCl_3 , $n = 8 e^- (\text{N}) + 3 \cdot 8 e^- (\text{Cl}) = 32 e^-$; $v = 5 e^- (\text{N}) + 3 \cdot 7 e^- (\text{Cl}) = 26 e^-$; $c = n - v = 32 - 26 = 6 e^-$ (3 pares); $s = v - c = 26 - 6 = 20 e^-$ (10 pares).

La estructura de Lewis para cada una de las moléculas es:



b) La teoría de RPECV dice que los pares de electrones compartidos y libres, se orientan en el espacio alejándose entre sí lo suficiente, para conseguir que las repulsiones electrostáticas entre ellos sean mínimas. De la orientación adquirida depende la geometría de la molécula.

Al no poseer ninguno de los átomos centrales de las moléculas CO_3^{2-} , CS_2 y SiCl_4 , pares de electrones libres, la geometría de cada una de ellas es regular, triangular plana para la primera, lineal para la segunda y tetraédrica la tercera, mientras que la molécula NCl_3 , con un par de electrones libres sobre el átomo central, el nitrógeno, es piramidal trigonal.



c) En la molécula SiCl_4 , los cuatro enlaces $\text{Si} - \text{Cl}$ poseen el mismo momento dipolar, y por ser la geometría de la molécula tetraédrica regular, la suma vectorial de dichos momentos es cero y, por ello, la molécula es apolar. Por el contrario, aunque en la molécula NCl_3 los enlaces $\text{N} - \text{Cl}$ son apolares (ambos átomos poseen la misma electronegatividad), el par de electrones libres sobre el nitrógeno hace que la molécula sea polar.

PROBLEMA 1.- En medio ácido, el permanganato de potasio, KMnO_4 , reacciona con el sulfato de hierro (II), FeSO_4 , de acuerdo con la siguiente reacción no ajustada:

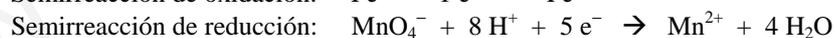
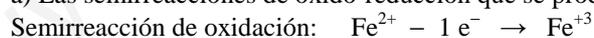


a) Escribe la reacción redox anterior ajustada tanto en su forma iónica como molecular.

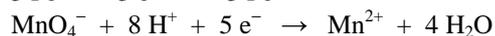
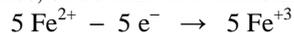
b) Calcula el volumen de una disolución de permanganato de potasio 0,02 M necesarios para la oxidación de 30 mL de disolución de sulfato de hierro (II) 0,05 M, en presencia de ácido sulfúrico.

Solución:

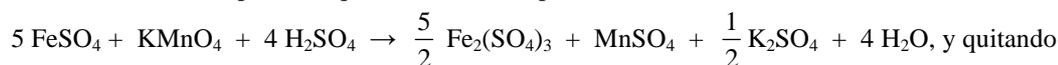
a) Las semirreacciones de oxidación-reducción que se producen son:



Multiplicando por 5 la semirreacción de oxidación para ajustar los electrones y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



$\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$, y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, teniendo presente que los 8H^+ corresponden a $4 \text{H}_2\text{SO}_4$, se tiene:



denominadores queda:



b) Dos moles de permanganato de potasio reacciona con diez moles de sulfato de hierro (II), por lo que, determinando los moles de sulfato ferroso contenidos en el volumen dado y aplicándole la relación

estequiométrica anterior, se obtienen los moles de permanganato de potasio consumidos, de los que se obtiene el volumen de disolución que se necesita para oxidar el hierro (II) empleado.

Moles de FeSO_4 : $n = M \cdot V = 0,05 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,030 \text{ L} = 0,0015 \text{ moles de Fe}^{2+}$, siendo los moles de permanganato que se necesitan para oxidarlos: $0,0015 \cdot \frac{10}{2} = 0,0075 \text{ moles}$, que dividido por la molaridad de su disolución se obtiene el volumen: $V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,0075 \text{ moles}}{0,02 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,375 \text{ L} = 375 \text{ mL}$.

Resultado: b) V = 375 mL.

PROBLEMA 2.- A 50 °C el tetraóxido de dinitrógeno, N_2O_4 , se descompone según el siguiente equilibrio:

$\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g})$. Se introducen 0,375 moles de N_2O_4 en un recipiente cerrado de 5 L de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío, y se calienta a 50 °C. Cuando se alcanza el equilibrio, a la citada temperatura, la presión total en el interior del recipiente es de 3,33 atmósferas. Calcula:

a) El valor de K_c y de K_p .

b) La presión parcial de cada uno de los gases en el equilibrio a la citada temperatura.

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) Los moles iniciales y en el equilibrio de las distintas especies químicas, suponiendo que son “x” los moles de N_2O_4 que se disocian, son:



Los moles totales en el equilibrio son: $n_t = 0,375 - x + 2 \cdot x = 0,375 + x$, y llevando este valor a la ecuación de estado de los gases ideales, despejando “x” y operando, sale el valor:

$$P \cdot V = n_t \cdot R \cdot T \Rightarrow x = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} - 0,375 = \frac{3,33 \text{ atm} \cdot 5 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 323 \text{ K}} - 0,375 = 0,254 \text{ moles.}$$

Luego, los moles de N_2O_4 y NO_2 en el equilibrio son 0,121 y 0,508 respectivamente, a los que corresponden la concentración: $[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{0,121 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,0242 \text{ M}$; $[\text{NO}_2] = \frac{0,508 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,1016 \text{ M}$, que llevadas a la constante de equilibrio K_c y operando se obtiene el valor:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{0,1016^2}{0,0242} = 0,4266$$

De la relación existente entre K_c y K_p se obtiene el valor de K_p :

$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n} \Rightarrow K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, y como $\Delta n = 2 - 1 = 1$, resulta que el valor de K_p es:

$$K_p = 0,4266 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 323 \text{ K} = 11,3 \text{ atm.}$$

b) El número total de moles en el equilibrio es: $n_t = 0,375 + 0,254 = 0,629$, siendo la fracción molar de cada especie en el equilibrio: $\chi_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{0,121 \text{ moles}}{0,629 \text{ moles}} = 0,19$; $\chi_{\text{NO}_2} = \frac{0,508 \text{ moles}}{0,629 \text{ moles}} = 0,81$, y

sus presiones parciales:

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \chi_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot P_t = 0,19 \cdot 3,33 \text{ atm} = 0,63 \text{ atm}; \quad P_{\text{NO}_2} = \chi_{\text{NO}_2} \cdot P_t = 0,81 \cdot 3,33 \text{ atm} = 2,70 \text{ atm.}$$

Resultado: a) $K_c = 0,4266 \text{ M}$; $K_p = 11,3 \text{ atm}$; b) $P (\text{N}_2\text{O}_4) = 0,63 \text{ atm}$; $P (\text{NO}_2) = 2,70 \text{ atm}$.