

CUESTIÓN 1.- Dados los elementos A (Z = 20), B (Z = 35), C (Z = 23) y D (Z = 39) responde a las siguientes cuestiones:

- Escribe sus configuraciones electrónicas ordenadas.
- Razona cual será el ión más estable de los elementos A y B.
- Explica el compuesto y tipo de enlace que tendría lugar entre los átomos de los elementos A y B e indica tres propiedades del compuesto.
- Define energía de ionización. Que elemento de los dados presenta la mayor energía de ionización? Explicalo razonadamente.

Solución:

a) La configuración electrónica de los elementos propuestos es:

A (Z = 20): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$;

B (Z = 35): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$;

C (Z = 23): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$;

D (Z = 39): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$;

b) El elemento A es un metal alcalinotérreo, por lo que forma el catión estable A^{2+} después de perder dos electrones y conseguir la configuración electrónica estable del gas noble anterior argón.

El elemento B es un no metal halógeno, siendo su ión más estable el que se forma después de ganar un electrón, B^- y adquirir la configuración electrónica estable del gas noble siguiente, el kriptón.

c) Por cesión y captación de electrones, el enlace que se forma entre los elementos A y B es el iónico. Las propiedades de este elemento son:

El bromuro de calcio, $CaBr_2$, es un compuesto iónico que forma una red cristalina constituida por los iones Br^- y Ca^{2+} , con los cuales interaccionan los dipolos del agua hasta que rompen la red iónica, pasando los iones a la disolución hidratados.

El bromuro de calcio presenta intensas fuerzas atractivas (energía reticular) que mantienen los iones en la red, por lo que su punto de fusión es muy elevado.

El bromuro de calcio sólido no es conductor de la electricidad por estar los iones fijos en la red cristalina. En disolución, al quedar los iones libres, son buenos conductores de la electricidad.

d) Potencial de ionización es la energía que hay que comunicar a un átomo neutro, gaseoso y en su estado electrónico fundamental, para arrancarle un electrón y convertirlo en ión monopositivo en el mismo estado gaseoso y fundamental. En los períodos esta propiedad aumenta al avanzar en él debido a que el electrón más externos, por situarse en el mismo nivel energético y aumentar la carga nuclear del átomo, es más fuertemente atraído por el núcleo y se necesita aplicar más cantidad de energía para arrancarlo; mientras que en los grupos disminuye al bajar en ellos debido a que el electrón más externos, al ir situándose en niveles energéticos cada vez más alejado del núcleo, es más débilmente atraído por él y se necesita aplicar menos cantidad de energía para arrancarlo. Luego, el de mayor potencial de ionización es el B (bromo).

CUESTIÓN 2.- Se han obtenido los siguientes datos para la reacción $2A + B \rightarrow C$ a una determinada temperatura:

Experimento	$[A]_0$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$[B]_0$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	v_0 ($\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$)
1	0,2	0,2	$5,40 \cdot 10^{-3}$
2	0,4	0,2	$1,08 \cdot 10^{-2}$
3	0,4	0,4	$2,16 \cdot 10^{-2}$

a) Determina el orden de reacción respecto de cada uno de los reactivos, la ecuación de velocidad y la constante de velocidad incluyendo sus unidades.

b) Explica como afecta a la velocidad de la reacción un aumento de la temperatura del sistema.

c) Podríamos aumentar la velocidad de reacción sin modificar la concentración de los reactivos y la temperatura? Justifica la respuesta.

Solución:

a) Para determinar el orden del reactivo A se toman las experiencias 1 y 2. Se observa, que al duplicar la concentración del reactivo A, manteniendo constante la del B, se duplica la velocidad, según

indica, la experiencia 2. Dividiendo la expresión de la velocidad de la experiencia 2 entre la de 1, se halla el orden de reacción del reactivo A:

Velocidad experiencia 1: $v_1 = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$; velocidad experiencia 2: $v_2 = k \cdot [2A]^\alpha \cdot [B]^\beta$

Sustituyendo valores en cada una de ellas y dividiendo la segunda entre la primera:

$$\frac{0,0108}{0,0054} = \frac{k \cdot 2^\alpha \cdot 0,2^\alpha \cdot 0,2^\beta}{k \cdot 0,2^\alpha \cdot 0,2^\beta} \rightarrow 2 = 2^\alpha \rightarrow \alpha = 1. \text{ El orden respecto al reactivo A es 1.}$$

En las experiencias 2 y 3, se observa que al mantener constante la concentración de A, la velocidad se hace el doble al duplicar la concentración de B.

Dividiendo la expresión de la velocidad de la experiencia 3 entre la de 2, se obtiene el orden de reacción del reactivo B:

Velocidad experiencia 2: $v_2 = k \cdot [A] \cdot [B]^\beta$; velocidad experiencia 3: $v_3 = k \cdot [A] \cdot [2 \cdot B]^\beta$

Sustituyendo valores en cada una de ellas y dividiendo la segunda entre la primera:

$$\frac{0,0216}{0,0108} = \frac{k \cdot 0,4 \cdot 2^\beta \cdot 0,2^\beta}{k \cdot 0,4 \cdot 0,2^\beta} \rightarrow 2 = 2^\beta \text{ de donde } \beta = 1. \text{ El orden respecto al reactivo B es 1.}$$

La ecuación de velocidad es: $v = k \cdot [A] \cdot [B]$.

La constante de velocidad es: $k = \frac{v}{[A] \cdot [B]}$, y sustituyendo unidades y operando, se tiene para k

$$\text{las unidades: } k = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}.$$

b) Al ser la velocidad de reacción directamente proporcional a la constante de velocidad k, todo factor que influya sobre la constante de velocidad influirá también sobre la velocidad de reacción.

Un análisis sobre la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, pone de manifiesto que la temperatura y la energía de activación modifican el valor de k y, por tanto, también el de la velocidad de reacción. En efecto, si aumenta la temperatura la potencia $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ incrementa su valor y, en consecuencia, aumenta el valor la constante de velocidad y, también el de la velocidad de reacción.

c) Sí. La utilización de un catalizador positivo disminuye la energía de activación, lo que provoca, según la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ un aumento del factor $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, un aumento de la constante de velocidad k y, por tanto, un aumento de la velocidad.

PROBLEMA 3.- A cierta temperatura la constante K_c del equilibrio de disociación $\text{PCl}_5(\text{g}) \leftrightarrow \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ es $7,93 \cdot 10^{-3}$. En un recipiente de 3L se ponen 15 g de PCl_5 , 5 g de PCl_3 y 3 g de Cl_2 .

a) Determina el sentido de la reacción química en las condiciones dadas.

b) Determina las concentraciones molares de las especies en el equilibrio.

DATOS: Ar (Cl) = 35,5 u; Ar (P) = 31 u; R = 0,082 atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹.

Solución:

a) La concentración de las distintas sustancias en el equilibrio es:

$$[\text{PCl}_5] = \frac{15 \text{ g}}{208,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 3 \text{ L}} = 0,024 \text{ M}; \quad [\text{PCl}_3] = \frac{5 \text{ g}}{137,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 3 \text{ L}} = 0,012 \text{ M.}$$

$$[\text{Cl}_2] = \frac{3 \text{ g}}{71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 3 \text{ L}} = 0,014 \text{ M.}$$

Llevando estos valores de concentración al cociente de equilibrio Q y comparando el valor con el de K_c , se comprueba si el sistema se encuentra o no en equilibrio.

$$Q = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{0,012 \cdot 0,014}{0,024} = 0,007 = 7 \cdot 10^{-3}, \text{ que es ligeramente inferior a } K_c, \text{ lo que pone de}$$

manifiesto que el sistema no se encuentra en equilibrio y se desplaza hacia la derecha para conseguirlo.

b) Suponiendo que es x la concentración de PCl_5 que se disocia, a la concentración de PCl_3 y Cl_2 se le suma la concentración x. Luego, la concentración de cada especie antes y en el equilibrio es:



Concentración al inicio: 0,024 0,012 0,014
 Concentración en equilibrio: 0,024 - x 0,012 + x 0,014 + x.

Llevando estos valores de concentración a la constante de equilibrio y operando, se obtiene: K_c

$$= \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{(0,012 + x) \cdot (0,014 + x)}{0,024 - x} = 7,93 \cdot 10^{-3}.$$

Operando se tiene: $x^2 + 0,026x + 0,000168 = 0,19 \cdot 10^{-3} - 7,93 \cdot 10^{-3}x$. Reordenando: $x^2 + (0,026 + 0,00793)x + (0,000168 - 0,00019) = 0 \rightarrow x^2 + 0,034x - 0,000022 = 0$, que resuelta da para x el valor: $x = 6,35 \cdot 10^{-4} M$, siendo la concentración de las distintas especies en el equilibrio: $[PCl_5] = 0,023 M$; $[PCl_3] = 0,0126 M$; $[Cl_2] = 0,0146 M$.

Resultado: a) Hacia la derecha; b) $[PCl_5] = 0,023 M$; $[PCl_3] = 0,0126 M$; $[Cl_2] = 0,0146 M$.

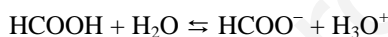
PROBLEMA 4.- Se tiene 50 mL de una disolución 0,2 M de ácido metanoico, ácido débil, de $K_a = 1,7 \cdot 10^{-4}$.

- Calcula el pH de la disolución inicial de ácido metanoico.
- Determina el volumen de una disolución de NaOH 0,3M necesario para neutralizar el ácido anterior.
- Razona si el pH de la disolución neutralizada sería mayor, menor o igual a 7.

Solución:

a) La ecuación de la ionización del ácido es: $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$.

Llamando x a los moles de ácido que se disocian, las concentraciones en el equilibrio son:



Concentración en equilibrio: 0,2 - x x x

Llevando estas concentraciones a la constante de acidez del ácido:

$$K_a = \frac{[HCOO^-] \cdot [H_3O^+]}{[HCOOH]} \rightarrow 1,7 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{0,2 - x}, \text{ y despreciando x en el denominador frente a}$$

0,2, y operando sale para x el valor: $x = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-4} \cdot 0,2} = 5,8 \cdot 10^{-3} M$.

La concentración de iones oxonios en el equilibrio es: $[H_3O^+] = 5,8 \cdot 10^{-3} M$, y el pH de la disolución es: $pH = -\log [H_3O^+] = -\log (5,8 \cdot 10^{-3}) = 3 - \log 5,8 = 3 - 0,76 = 2,24$.

b) La ecuación de neutralización es: $HCOOH + NaOH \rightarrow NaHCOO + H_2O$, en la que se aprecia que un mol de ácido reacciona con un mol de base. Luego, para conseguir la neutralización, hay que hacer reaccionar el mismo número de moles de ácido que de base. Los moles de ácido a neutralizar son:

Moles de ácido: $n(HCOOH) = M \cdot V = 0,2 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,05 L = 0,01 \text{ moles}$, que son los que han de emplearse de base, que se encuentran disueltos en el volumen de disolución:

$$V = \frac{\text{moles}}{\text{molaridad}} = \frac{0,01 \text{ moles}}{0,3 \text{ moles} \cdot L^{-1}} = 0,033 L = 33 \text{ mL}.$$

c) Como la neutralización ha sido completa, el pH de la disolución es 7.

Resultado: a) pH = 2,24; b) V = 33 mL.

CUESTIÓN 5.- A partir de los siguientes compuestos:

i) Etilpropileter, ii) 4-hidroxiбутanal, iii) 4-metil-1-hexanol, iv) m-nitroanilina (3-nitroanilina)

- Formula todas las sustancias.
- Formula y nombra un isómero de función de los compuestos i) y ii).
- Formula y nombra un isómero de cadena del compuesto iii).
- Propón a partir del compuesto iii) una reacción de oxidación y otra de sustitución y nombra los productos.

Solución:

i).- $CH_3CH_2-O-CH_2CH_2CH_3$; ii).- $CH_2OHCH_2CH_2CHO$; NO_2

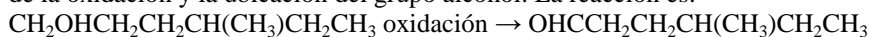
iii).- $CH_2OHCH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$; iv.- H_2N



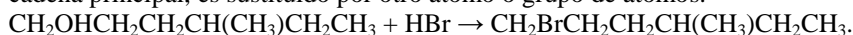
b) Un isómero de función del etilpropiléter es $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1-pentanol, y el isómero del 4-hidroxibutanal es el $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{COCH}_3$, 4-hidroxibutanona.

c) El isómero de cadena del 4-metil-1-hexanol es el $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 3-metil-1-hexanol.

d) Es la que transforma la función alcohol en un aldehído, cetona o ácido, según sea la intensidad de la oxidación y la ubicación del grupo alcohol. La reacción es:



Reacción de sustitución es aquella en la que un átomo o grupo de átomos enlazados a un átomo de la cadena principal, es sustituido por otro átomo o grupo de átomos.



CUESTIÓN 6.- Haz el estudio de las moléculas NH_3 y CO_2 en los términos que se indican:

a) Escribe la estructura de Lewis.

b) A partir de la TRPECV, indica su forma espacial.

c) Que moléculas tienen momento dipolar distinto de cero?

d) Qué tipo de hibridación presentan sus átomos centrales?

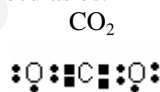
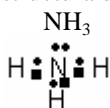
e) Indica el tipo de fuerzas intermoleculares en cada una de las sustancias.

Solución:

a) El átomo de N con 5 electrones en su capa de valencia, $2s^2 2p^3$, y la combinación de los orbitales 2s y 2p da lugar a 4 orbitales híbridos sp^3 , siendo 3 la covalencia del átomo, lo que indica que puede formar 3 enlaces covalente y queda con un par de electrones libres en el último sp^3 .

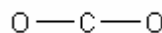
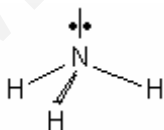
El carbono posee 4 electrones en su capa de valencia, $2s^2 2p^2$, y al promocionar uno de los electrones 2s al orbital vacío 2p adquiere covalencia 4, y la combinación de los orbitales 2s y 2p proporciona 4 orbitales híbridos sp^3 , lo que pone de manifiesto que puede formar 4 enlaces covalentes.

Luego, la estructura de Lewis de cada una de las moléculas es:



b) Del método de TRPECV se desprende que la orientación de los pares de electrones compartidos y libres, para conseguir la menor repulsión electrostática entre ellos, es la que proporciona a la molécula su geometría molecular.

En las dos moléculas, los átomos centrales utilizan en sus uniones con los átomos exteriores, orbitales híbridos sp^3 , por lo que, cada molécula adopta la geometría correspondiente a su hibridación. La molécula de amoníaco, debido a la existencia de pares de electrones libres, su geometría no es la tetraédrica regular, sino piramidal trigonal, mientras que la molécula dióxido de carbono, sin pares de electrones libres sobre el átomo de carbono, es lineal.



c) El amoníaco tiene los enlaces N – H polarizados (vector dirigido hacia el átomo de nitrógeno), y por ser la geometría de la molécula piramidal trigonal, la suma de los momentos dipolares de enlace y del par de electrones libres es mayor de cero, siendo la molécula polar.

En la molécula CO_2 , los enlaces covalentes C – O se encuentran polarizados (vector dirigido hacia el átomo de oxígeno), y en sentido contrario por ser la molécula lineal, siendo la suma de los momentos dipolares de enlace cero, y la molécula apolar.

d) Como ya se ha expuesto en apartados anteriores, la hibridación que presentan los átomos de N y C en sus moléculas es la sp^3 .

e) En el amoníaco las fuerzas intermoleculares son la correspondiente a los enlaces o puentes de hidrógeno, mientras que en la molécula de dióxido de carbono son las de Van der Waals (dipolo inducido-dipolo inducido).

CUESTIÓN 7.- Responde a las siguientes cuestiones:

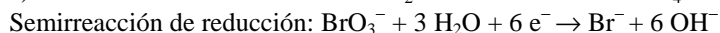
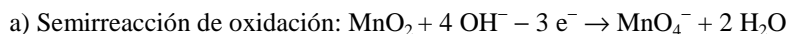
a) Ajusta por el método ión-electrón la siguiente reacción redox, razonando que agente es el oxidante y que agente es el reductor y expresando los pares redox:



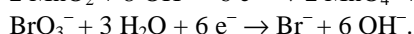
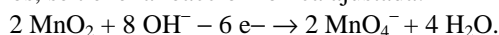
b) Se dispone de una pila Daniell con electrodos de Zn y Cu. Explica su funcionamiento hablando de cátodo, ánodo, potencial estándar de reducción y puente salino.

DATOS: $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,15\text{V}$.

Solución:

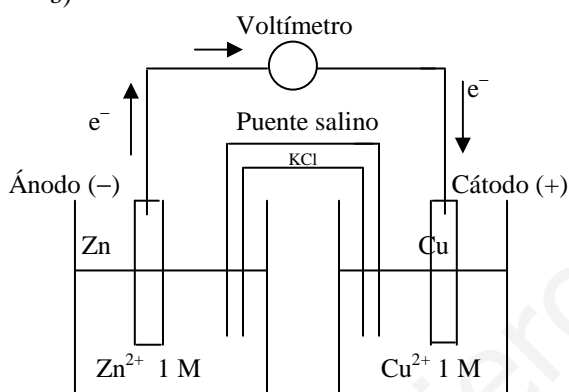


Multiplicando la semirreacción de oxidación por 2 para igualar los electrones, y sumándolas para eliminarlos, se tiene la reacción iónica ajustada:



2 $\text{MnO}_2 + \text{BrO}_3^- + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{MnO}_4^- + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$, y llevando estos coeficientes a la reacción molecular, ésta queda ajustada: $2 \text{MnO}_2 + \text{NaBrO}_3 + 2 \text{KOH} \rightarrow 2 \text{KMnO}_4 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$.

b)



Como se aprecia en el dibujo de la pila, los electrones se desplazan desde el ánodo (electrodo en el que se produce la oxidación y por ello se liberan electrones) hasta el cátodo a través del circuito externo. En el puente salino se coloca una disolución de un electrolito inerte, cuya misión es cerrar el circuito y mantener la neutralidad eléctrica de las disoluciones anódica y catódica. Para nada aparecen los electrones por el puente salino.

El potencial estándar es el que aparece en el voltímetro, y es la diferencia entre el potencial estándar de reducción de los electrodo Cu y Zn: $E^\circ_{\text{pila}} = 0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,1 \text{ V}$.

PROBLEMA 8.- A 25 °C, el producto de solubilidad del cloruro de plata, AgCl, es $1,7 \cdot 10^{-10}$.
Determina:

a) La solubilidad del compuesto en agua, expresando el resultado en mg/L.

b) La solubilidad del compuesto en una disolución de NaCl 0,1M y justifica la diferencia encontrada con respecto al apartado anterior.

Solución:



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

Del producto de solubilidad: $K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \text{S} \cdot \text{S} = \text{S}^2$, sustituyendo las variables conocidas por sus valores, despejando S y operando se tiene:

$$1,7 \cdot 10^{-10} = \text{S}^2 \Rightarrow \text{S} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ que expresada en } \text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ es:}$$

$$1,3 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 143,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

b) La sal soluble en agua NaCl se encuentra totalmente disociada, por lo que, la concentración de iones Cl^- en la disolución, suponiendo un litro de la misma, es 0,1 M, y por el efecto del ión común Cl^- , el equilibrio de ionización del compuesto AgCl se encuentra desplazado hacia la izquierda, hacia la formación del compuesto poco soluble.

Siendo S la solubilidad del catión Ag^+ , el producto de solubilidad es ahora:

$$K_{ps} = S \cdot 0,1 \Rightarrow S = 1,7 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1 = 1,7 \cdot 10^{-11} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ inferior a la del apartado a).}$$

Resultado: a) $S = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; b) Es mucho más inferior.

PROBLEMA 9.- Responde a las siguientes cuestiones:

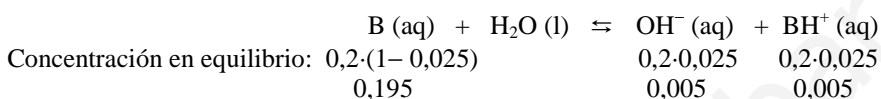
a) Se tiene un compuesto B que puede actuar como base dando la especie BH^+ . Calcula la K_b de esa base débil sabiendo que para una concentración inicial 0,2 M se ioniza al 2,5%.

b) Calcula el pH de la disolución anterior.

c) Calcula la concentración de una disolución de NaOH que tenga un pH = 11,7.

Solución:

a) Las concentraciones en el equilibrio de las especies que lo forman son:



Sustituyendo estas concentraciones en la constante básica, K_b , de la base y operando sale para

$$K_b, \text{ el valor: } K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{BH}^+]}{[\text{B}]} = \frac{0,005^2}{0,195} = 1,28 \cdot 10^{-4}.$$

b) La concentración de iones hidróxidos es $[\text{OH}^-] = 0,005 \text{ M}$, siendo el pOH de la disolución: $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (5 \cdot 10^{-3}) = 3 - \log 5 = 3 - 0,7 = 2,3$.

El pH de la disolución es: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,3 = 11,7$.

c) La base NaOH es muy fuerte y se encuentra totalmente ionizada, por lo que su concentración es la misma que la de los iones hidróxidos, es decir, $[\text{NaOH}] = [\text{OH}^-] = 10^{-11,7} = 10^{0,3} \cdot 10^{-12} = 1,99 \cdot 10^{-12} \text{ M}$.

Resultado: a) $K_b = 1,28 \cdot 10^{-4}$; b) pH = 11,7; c) $[\text{NaOH}] = 1,99 \cdot 10^{-12} \text{ M}$.

CUESTIÓN 10.- Escribe las siguientes reacciones orgánicas, nombrando los productos que se obtienen en cada una de ellas e indicando a qué tipo de reacciones pertenece:

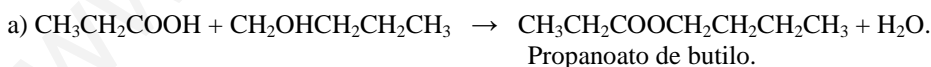
a) Acido propanoico con 1-butanol.

b) 2-buteno con hidrogeno, y platino como catalizador.

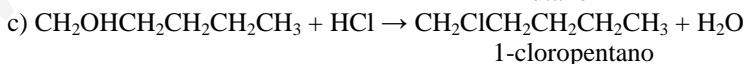
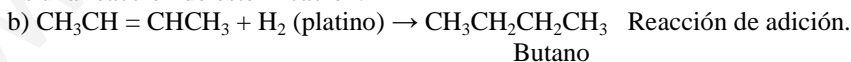
c) 1-pentanol con cloruro de hidrogeno.

d) etanal con un agente reductor.

Solución:



Es una reacción de esterificación.



Reacción de sustitución.

