

MADRID

A.1 Los iones X^{2+} e Y^- presentan las siguientes configuraciones electrónicas:

X^{2+} ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) e Y^- ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$). Responde a las siguientes cuestiones.

a) Justifica el número atómico de los elementos X e Y, e indica su posición (periodo y grupo) en el sistema periódico.

b) Razona qué elemento, X o Y, tiene mayor radio atómico.

c) Indica qué tipo de enlace presenta a temperatura ambiente cada una de las sustancias X e Y por separado.

d) Justifica la estequiometría y el tipo de enlace del compuesto que forma el elemento X con el elemento Y.

Solución:

a) El catión se forma tras la pérdida de dos electrones, por ello, el elemento X tiene una cantidad de protones igual al número de electrones del catión más dos unidades, es decir, 20. En este sentido, su configuración acaba en $4s^2$, encontrándose en el periodo 4, grupo 2 (alcalinotérreos)

El anión se forma tras la ganancia de un electrón, por ello, el elemento Y tiene una cantidad de protones igual al número de electrones del anión menos una unidad, es decir, 17. En este sentido, su configuración termina en $3p^5$, situándose en el periodo 3, grupo 17 (halógenos).

b) El radio atómico es una propiedad periódica que disminuye al avanzar en un período, (crece la carga nuclear y el electrón diferenciador se sitúa en el mismo nivel energético), creciendo la fuerza atractiva núcleo-electrón y con ella la disminución del volumen y, por ello el radio de los átomos.

En los grupos, aunque crece la carga nuclear, los electrones se sitúan en niveles energéticos más alejados del núcleo por lo que la fuerza atractiva núcleo-electrón disminuye y con ello aumenta el radio del átomo.

De lo expuesto se deduce que el elemento X es el de mayor radio atómico, por tener electrones en niveles energéticos más alejados del núcleo que el Y.

c) El elemento X, un alcalinotérreo es un metal, por lo que tiene enlace metálico, mientras que el elemento Y, un halógeno es un no metal por lo que tiene enlace covalente.

d) Al tratarse de un metal y un halógeno el compuesto que se forma es iónico, en el que el metal cede dos electrones y el halógeno gana uno, siendo la estequiometría del compuesto 2 a 1, y su fórmula XY_2 .

A.2 A, B, C, D y E son compuestos orgánicos que reaccionan de acuerdo a los siguientes procesos:

i) $A + HBr \rightarrow$ 2-bromopropano; ii) $B + C \rightarrow$ propanoato de etilo + agua;

iii) $D +$ oxidante \rightarrow propanona; iv) $E + H_2SO_4$ (concentrado) \rightarrow but-2-eno.

a) Escribe las fórmulas semidesarrolladas de los productos orgánicos de cada una de las cuatro reacciones del enunciado.

b) Identifica, con sus fórmulas semidesarrolladas y su nombre, los compuestos A, B, C, D y E.

c) Indica de qué tipo es cada reacción del enunciado.

d) Di si en alguna de estas reacciones se puede obtener más de un producto. Si es así, escribe sus fórmulas semidesarrolladas y nombra dichos compuestos

Solución:

a) i) $CH_3-CHBr-CH_3$; ii) $CH_3-CH_2-COO-CH_2-CH_3$; iii) $CH_3-CO-CH_3$; iv) $CH_3-CH=CH-CH_3$.

b) i) A: $CH_2=CH-CH_3$ (propeno).

ii) B: CH_3-CH_2-COOH (ácido propanoico); C: CH_3-CH_2OH (etanol); o viceversa.

iii) D: $CH_3-CHOH-CH_3$ (propan-2-ol).

iv) E: $CH_3-CHOH-CH_2-CH_3$ (butan-2-ol).

c) i) Adición; ii) Condensación o esterificación; iii) Oxidación; iv) Eliminación o deshidratación.

d) En la reacción i) se podría haber obtenido $CH_2Br-CH_2-CH_3$, 1-bromopropano. En la reacción iv) se podría haber obtenido $CH_2=CH-CH_2-CH_3$, but-1-eno.

A.3 En un laboratorio se tiene un matraz A, que contiene 15 mL de una disolución acuosa de ácido clorhídrico 0,050 M, y otro matraz B, que contiene 15 mL de una disolución acuosa de ácido acético 0,050 M.

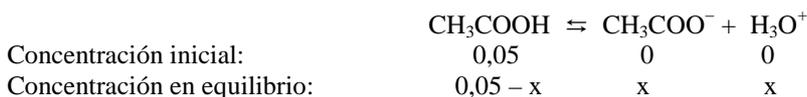
a) Determina el pH de cada disolución por separado.

**b) Calcula la cantidad de agua que se debe añadir a la disolución más ácida para que el pH de las dos disoluciones sea el mismo. Supón volúmenes aditivos.
Dato. K_a (ácido acético) = $1,8 \cdot 10^{-5}$.**

Solución:

a) La primera especie es el HCl, la cual es un ácido fuerte que está completamente disociado ($\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$), y por ello, la concentración de iones oxonios, H_3O^+ , es la misma que la del ácido, 0,05 M, correspondiendo a la disolución el $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,05 = 1,3$.

La segunda especie es el ácido acético, el cual es un ácido débil, en el que, siendo x la concentración de ácido que se ioniza, la concentración de las distintas especies al inicio y en el equilibrio es:



Llevando las concentraciones a la constante de equilibrio, despreciando x en el denominador por ser muy pequeño frente a 0,05 y operando se tiene para x el valor:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,05 - x} \approx \frac{x^2}{0,05}, \text{ de donde } x = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05} = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ M, siendo el pH de la}$$

disolución: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 9,5 \cdot 10^{-4} = 3,02$.

b) Para que el pH de la disolución del HCl sea 3,02, la concentración del ácido ha de ser la misma que la concentración de iones oxonios, es decir, $[\text{HCl}] = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Como el número de moles de HCl es el mismo en la disolución inicial que en la final, el volumen final en el que han de encontrarse disueltos estos moles de HCl es:

Moles de HCl en la disolución inicial: $n(\text{HCl}) = M \cdot V = 0,05 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,015 \text{ L} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ que ocuparan en la disolución final el volumen:

$$V_f = \frac{7,5 \cdot 10^{-4}}{9,5 \cdot 10^{-4}} = 0,789 \text{ L} = 789 \text{ mL, que restándole el volumen de la disolución inicial, se}$$

obtiene el volumen de agua a adicionar a la disolución inicial de HCl: $V_{\text{agua}} = 789 - 15 = 774 \text{ mL}$.

Resultado: a) pH = 3,02; b) 774 mL de agua.

A.4 El pH de una disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en agua pura, a una cierta temperatura, es 9,36.

a) Escribe el equilibrio de solubilidad ajustado, detallando el estado de todas las especies.

b) Calcula la solubilidad molar del hidróxido de calcio y su producto de solubilidad.

c) Si sobre la disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en agua pura se adiciona nitrato de calcio, razona el efecto que produce sobre el equilibrio, la solubilidad y la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Solución:

a) El equilibrio de ionización de la base es: $\text{Ca}(\text{OH})_2 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$.

b) Si el pH de la disolución es 9,36, el pOH es $14 - 9,36 = 4,64$, siendo $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{0,36} \cdot 10^{-5} = 2,29 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Al ser la solubilidad de la base S moles $\cdot \text{L}^{-1}$, esa es también la solubilidad del Ca^{2+} y 2S es la solubilidad de los iones hidróxidos, es decir, $[\text{OH}^-] = 2S$. Luego, $S = \frac{2,29 \cdot 10^{-5}}{2} = 1,15 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, y la constante de solubilidad es: $K_{\text{ps}} = S \cdot (2S)^2 = 4S^3 = 4 \cdot (1,15 \cdot 10^{-5})^3 = 6,1 \cdot 10^{-15}$.

c) La adición de nitrato de calcio produce un aumento de la concentración de iones calcio, y este aumento del ión común hace que el equilibrio se desplace hacia la izquierda para reducir la concentración de calcio, lo que provoca una disminución de la solubilidad del hidróxido y un aumento de la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sin disolver.

Resultado: b) S = $1,15 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $K_{\text{ps}} = 6,1 \cdot 10^{-15}$; c) A la izquierda, S disminuye y crece la masa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

A.5 Para depositar totalmente el cobre en una célula electrolítica que contiene 800 mL de una disolución acuosa de sulfato de cobre (II), se hace pasar una corriente de 1,50 A durante 3 horas.

a) Escribe la reacción que tiene lugar en el cátodo.

b) Calcula los gramos de cobre depositados.

c) Una vez depositado todo el cobre, calcula el pH de la disolución, sabiendo que la reacción que tiene lugar es: $2 \text{Cu}^{2+} (\text{ac}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow 2 \text{Cu} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+$.
 Supón que al finalizar la electrólisis el volumen de la disolución se ha mantenido constante y que en el H_2SO_4 se disocian completamente los dos protones.
 Datos. $F = 96.485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; $A_r(\text{Cu}) = 63,5$

Solución:

a) En el cátodo se produce la reducción del catión cobre: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} (\text{s})$
 b) A partir de la ecuación deducida de las leyes de Faraday, se obtiene la masa de cobre que se deposita:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{63,5 \text{ g} \cdot 1,5 \text{ A} \cdot 10.800 \text{ s}}{2 \cdot 96.485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5,33 \text{ g de Cu}$$

c) Los moles de Cu^{2+} depositados son: $n (\text{Cu}^{2+}) = \frac{5,33 \text{ g}}{63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,084$ moles, que estando disueltos en el volumen de 0,8 L, tiene la concentración: $[\text{Cu}^{2+}] = \frac{5,33 \text{ g}}{63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,8 \text{ L}} = 0,105 \text{ M}$.

Como la estequiometría de la reacción indica que por cada 2 moles de Cu depositado se desprenden 4 moles de H^+ , siendo los moles totales de H^+ desprendidos:

$$0,084 \text{ moles Cu}^{2+} \cdot \frac{4 \text{ moles H}^+}{2 \text{ moles Cu}} = 0,168 \text{ moles H}^+, \text{ siendo su concentración:}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{0,168 \text{ moles}}{0,8 \text{ L}} = 0,21 \text{ M}, \text{ y el pH de la disolución es: } \text{pH} = -\log 0,21 = 0,68.$$

Resultado: b) 5,33 g de Cu; c) pH = 0,68.

B.1 Considera las sustancias Cl_2 , HBr, Fe y KI.

- Indica el tipo de enlace que presenta cada una de ellas.
- Justifica si conducen la corriente eléctrica a temperatura ambiente.
- Escribe las estructuras de Lewis de aquellas que sean covalentes.
- Justifica si cada una de ellas es soluble en agua o no.

Solución:

a) El Cl_2 y el HBr son sustancias en las que los átomos se encuentran unidos por enlace covalente, debido a que son sustancias no metálicas con electronegatividades iguales y parecida entre ellas.

El Fe es un metal y los átomos de hierro se unen mediante enlace metálico formando una red metálica.

El KI es un compuesto iónico en el que los iones, con cargas eléctricas de distinto signo y gran diferencia de electronegatividad, se unen por un enlace iónico.

b) Los covalentes no conducen la corriente eléctrica. El hierro es un metal que si conduce la corriente eléctrica, pues sus electrones se encuentran ocupando bandas llenas solapadas con bandas vacías que permite la circulación de los electrones por el metal. El yoduro de potasio no conduce la corriente eléctrica a temperatura ambiente puesto que es iónico y, a temperatura ambiente es sólido, por lo que sus iones no tienen movimientos si no que están en posiciones fijas.

c) La estructura de Lewis de las moléculas propuestas es:



d) Los covalentes polares son solubles en agua, por lo tanto, solo es soluble el ácido bromhídrico. Los iónicos son solubles en agua y los metálicos no. Luego, son solubles el KI y el HBr

B.2 Considera los pares de compuestos siguientes: (i) etanoato de etilo y ácido butanoico; (ii) pent-1-eno y ciclopentano; (iii) but-1-eno y but-2-ino.

a) Escribe las fórmulas semidesarrolladas de los seis compuestos.

b) Razona si alguno de los pares corresponde a dos compuestos isómeros. En caso afirmativo, indica de qué tipo de isómeros se trata.

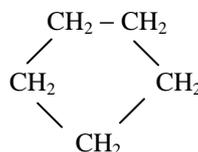
c) Indica si cada uno de los compuestos del par (ii) reaccionará con agua en medio ácido. En caso afirmativo, formula y nombra el producto mayoritario de la reacción.

Solución:

a) Los compuestos son:



ii) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$



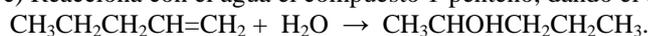
iii) $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$.

b) La pareja I son isómeros al tener la misma fórmula molecular pero distinta colocación de átomos en el espacio. Son isómeros de posición por diferir la posición del grupo funcional.

La pareja II son isómeros de función por diferir en el grupo funcional,

La pareja iii) no tienen la misma fórmula molecular y, por tanto, no son isómeros.

c) Reacciona con el agua el compuesto 1-penteno, dando el compuesto 2-pentanol:



B.3 Se preparan disoluciones acuosas de igual concentración de las especies: ácido nítrico, cloruro de potasio, cloruro de amonio e hidróxido de potasio. Responde razonadamente a las siguientes cuestiones:

a) ¿Qué disolución tiene mayor pH?

b) ¿Qué disolución no cambia su pH al diluirla con agua?

c) ¿Qué reacción se producirá al mezclar volúmenes iguales de las disoluciones de cloruro de amonio y de hidróxido de potasio?

d) El pH de la disolución formada en el apartado c), ¿será ácido, básico o neutro?

Dato. $K_a(\text{NH}_4^+) = 6,7 \cdot 10^{-10}$

Solución:

a) El pH es un factor que mide el grado de acidez de una disolución. Es función directa de la concentración de iones oxonios en disolución. Como el ácido nítrico es un ácido fuerte su disolución tendrá un pH muy ácido (muy bajo). El cloruro potásico es una sal de ácido y base fuerte por lo que el pH de su disolución es neutro, $\text{pH} = 7$. El cloruro de amonio es una sal de ácido fuerte y base débil, y al ser el catión amonio el ácido conjugado relativamente fuerte de la base muy débil amoníaco, sufre hidrólisis y proporciona a la disolución un pH ligeramente ácido, $\text{pH} < 7$. El hidróxido de potasio es una base fuerte por lo que tendrá un pH muy básico, $\text{pH} > 7$.

Luego, la disolución de hidróxido de potasio es la de mayor pH.

b) El cloruro de potasio al ser neutro no varía su pH ya que no hay hidrólisis.

c) La reacción que se produce es: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KOH} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$

d) Al producirse en la reacción amoníaco, la disolución presentará un pH básico, pues el NH_3 proporcionará iones OH^- .

Se tiene una disolución con mezcla de NH_4Cl (ácido) y hidróxido de potasio (básico). Como el KOH es una base fuerte completamente ionizada, y el NH_4^+ se hidroliza con producción de H_3O^+ , y al ser superior la concentración de iones OH^- respecto a la de iones H_3O^+ , la disolución presentará un pH básico.

B.4 En un matraz de 3,00 L se introducen 4,38 g de C_2H_6 . Se calienta a 627°C y se da el proceso:

$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, cuya K_p vale 0,050. Calcula:

a) La presión inicial de C_2H_6 .

b) El valor de K_c .

c) Las concentraciones de todos los gases en el equilibrio.

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

Solución:

a) Los moles iniciales del etano son: $n(\text{C}_2\text{H}_6) = \frac{4,38 \text{ g}}{30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,146$ moles, y su concentración

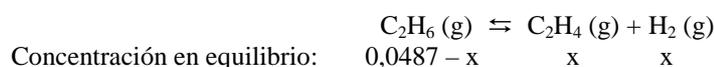
$$\text{es: } [\text{C}_2\text{H}_6] = \frac{0,146 \text{ moles}}{3 \text{ L}} = 0,0487 \text{ M.}$$

Despejando la presión de la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo valores y operando se tiene: $P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,146 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 900 \text{ K}}{3 \text{ L}} = 3,59 \text{ atm.}$

b) De la relación entre las constantes de equilibrio se obtiene la que se desconoce:

$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ siendo Δn la diferencia entre la suma de gases de los productos de reacción y la suma de gases de los reactivos, en este caso, $\Delta n = 2 - 1 = 1$, de donde $K_c = \frac{K_p}{(R \cdot T)^{\Delta n}} = \frac{0,05}{0,082 \cdot 900} = 6,8 \cdot 10^{-4}$.

c) Siendo x la concentración de etano que se disocia, la concentración de las especies en el equilibrio es:



Concentración en equilibrio: $0,0487 - x$ x x

Llevando las concentraciones a la constante de equilibrio K_c , despreciando x frente a $0,0487$ y operando se tiene el valor de x :

$$K_c = \frac{x^2}{0,0487 - x} = 6,8 \cdot 10^{-4} \Rightarrow x = \sqrt{6,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,0487} = 0,00575 \text{ M.}$$

Luego, $[\text{C}_2\text{H}_6] = 0,04295 \text{ M}$ $[\text{C}_2\text{H}_4] = [\text{H}_2] = 0,00575 \text{ M.}$

Resultado: a) P (C₂H₆) = 3,59 atm; b) K_c = 6,8·10⁻⁴; c) K_c = 0,00575.

B.5 Una muestra que contiene sulfuro de calcio se trata con ácido nítrico concentrado hasta reacción completa, según: $\text{CaS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{SO}_2 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$

a) Escribe y ajusta por el método del ión electrón las reacciones de oxidación, reducción, iónica y molecular.

b) Sabiendo que al tratar 35 g de la muestra con exceso de ácido se obtienen 20,3 L de NO, medidos a 30 °C y 780 mm Hg, calcula la riqueza en CaS de la muestra.

Datos. A_r(S) = 32 u; A_r(Ca) = 40 u. R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹.

Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:

Semirreacción de oxidación: $\text{S}^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} - 6 \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_2 + 4 \text{H}^+$

Semirreacción de reducción: $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$

Multiplicando por 2 la semirreacción de reducción para igualar los electrones y sumándolas para eliminarlos, queda la ecuación iónica ajustada:

$\text{S}^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} - 6 \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_2 + 4 \text{H}^+$

$2 \text{NO}_3^- + 8 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$

$\text{S}^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{NO}_3^- \rightarrow \text{SO}_2 + 2 \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O.}$

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

$\text{CaS} + 4 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + 2 \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2.$

b) Los moles de NO que se obtienen son:

$$n(\text{NO}) = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{\frac{780}{760} \text{ atm} \cdot 20,3 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 303 \text{ K}} = 0,84 \text{ moles.}$$

Como la estequiometría indica que 1 mole de CaS producen 2 moles de NO, los moles de CaS utilizados son la mitad de los de NO obtenidos, es decir, $n(\text{CaS})$ 0,42 moles, a los que corresponden la masa: $0,42 \text{ moles} \cdot 72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 30,24 \text{ g}$, siendo la riqueza de la muestra utilizada:

$$\text{riqueza} = \frac{30,24 \text{ g}}{35 \text{ g muestra}} \cdot 100 = 86,4 \text{ \%}.$$

Resultado: b) 86,4% en CaS.