

CUESTIÓN 1.- Razona sobre la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

a) El punto de ebullición de los siguientes compuestos: H_2O , LiBr y C_2H_6 siguen el orden $\text{C}_2\text{H}_6 > \text{H}_2\text{O} > \text{LiBr}$.

b) La configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$ corresponde a un metal.

c) El cloruro de calcio no conduce la electricidad en estado sólido, pero si fundido.

d) Al sublimar hielo seco (dióxido de carbono) se rompen enlaces covalentes.

e) Las fuerzas intermoleculares están relacionadas con la polaridad de las moléculas.

Solución:

a) Falsa. El punto de ebullición es la temperatura a la que una sustancia pasa del estado líquido al gaseoso. Se encuentra relacionada con el tipo de enlace que se produce entre las moléculas de las sustancias. En el compuesto gaseoso C_2H_6 las moléculas se unen entre sí por fuerzas de Van der Waals, débiles, por lo que su punto de ebullición es muy bajo.

En el agua líquidas, las moléculas se unen entre sí por enlaces o puentes de hidrógeno, mucho más fuerte que las fuerzas de Van der Waals y, por tanto, su punto de ebullición es mucho más elevado.

Finalmente, el compuesto bromuro de litio, sólido, para fundirlo se necesita romper el enlace iónico que presenta, y como este enlace es mucho más fuerte que los anteriores, su punto de ebullición es el más elevado. Luego, el orden decreciente del punto de ebullición de las sustancias es: $\text{LiBr} > \text{H}_2\text{O} > \text{C}_2\text{H}_6$.

b) Falsa. La configuración electrónica que se propone corresponde a las sustancias del grupo 17 periodo cuarto de la tabla periódica, a los no metales halógenos. Se trata del selenio. Se

c) Verdadera. El CaCl_2 es un sólido iónico en el que sus iones se encuentran fijos en la red cristalina y, por ello, no es conductor de la electricidad. En cambio, fundido o en disolución, los iones presentan mayor facilidad de movimiento y, por ello, es un buen conductor de la electricidad.

d) Falsa. La sublimación es un cambio de estado en el que no se rompe ningún tipo de enlace.

e) Verdadera. La polaridad de las moléculas hace que la unión entre ellas sea dipolo-dipolo, más fuerte que las fuerzas de Van der Waals en las moléculas apolares.

PROBLEMA 2.- Para la siguiente reacción en fase gaseosa: $\text{I}_2 (\text{g}) + \text{C}_5\text{H}_8 (\text{g}) \leftrightarrow \text{C}_5\text{H}_6 (\text{g}) + 2 \text{HI} (\text{g})$, se cumple la ecuación: $\ln K_p = 17,39 - 11.200/T$.

a) Calcula el valor de K_p y K_c a una temperatura de 114°C .

b) Se introducen cantidades equimoleculares de I_2 y C_5H_8 en un recipiente cerrado, de modo que la presión total es de 12 atm. Calcula la presión total y las presiones parciales de todos los gases cuando se alcance el equilibrio a 114°C .

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

Solución:

a) $\ln K_p = -11,55$, de donde $K_p = e^{-11,55} = 9,64 \cdot 10^{-6}$.

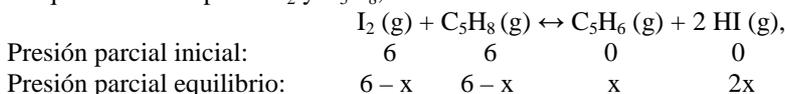
De la relación existente entre las constantes K_c y K_p , se determina el valor de K_c :

$$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n} = \frac{K_p}{(R \cdot T)^{\Delta n}} = \frac{9,64 \cdot 10^{-6} \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 387 \text{ K})^1} = 3,04 \cdot 10^{-7} \text{ M.}$$

b) Al introducir en el reactor cantidades equimoleculares (iguales) de $\text{I}_2 (\text{g})$ y $\text{C}_5\text{H}_8 (\text{g})$, sus presiones parciales son del mismo valor e igual a la mitad de la presión total, es decir, $P(\text{I}_2) = P(\text{C}_5\text{H}_8) =$

$\frac{P_t}{2} = \frac{12 \text{ atm}}{2} = 6 \text{ atm}$. Luego, las presiones parciales de los componentes al inicio y en el equilibrio, siendo

x la presión que cede las especies I_2 y C_5H_8 , son:



Llevando estas presiones parciales a la constante de equilibrio y operando, despreciando x en el denominador por ser mucho más pequeño que el valor 6, se tiene:

$$K_p = \frac{P^2(\text{HI}) \cdot P(\text{C}_5\text{H}_6)}{P(\text{I}_2) \cdot P(\text{C}_5\text{H}_8)} \Rightarrow 9,64 \cdot 10^{-6} = \frac{4x^2 \cdot x}{(6-x) \cdot (6-x)} = \frac{4x^3}{(6-x)^2}, \quad 9,64 \cdot 10^{-6} = \frac{4x^3}{6^2} \Rightarrow$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{9,64 \cdot 10^{-6} \cdot 36}{4}} = 0,044 \text{ atm.}$$

La presión total en el equilibrio es la suma de las presiones parciales:

$$P_t = P(\text{I}_2) + P(\text{C}_5\text{H}_8) + P(\text{C}_5\text{H}_6) + P(\text{HI}) = 6 - 0,044 + 6 - 0,044 + 0,044 + 0,088 = 12,044 \text{ atm.}$$

La presión parcial de cada una de las especies en el equilibrio son:

$$P(\text{I}_2) = P(\text{C}_5\text{H}_8) = 5,956 \text{ atm}; \quad P(\text{C}_5\text{H}_6) = 0,044 \text{ atm}; \quad P(\text{HI}) = 0,088 \text{ atm.}$$

Resultado: a) $K_p = 9,6 \cdot 10^{-6}$; $K_c = 3,04 \cdot 10^{-7}$; b) $P_t = 12,044 \text{ atm}$; $P(\text{I}_2) = P(\text{C}_5\text{H}_8) = 5,956 \text{ atm}$; $P(\text{C}_5\text{H}_6) = 0,044 \text{ atm}$; $P(\text{HI}) = 0,088 \text{ atm}$.

CUESTIÓN 3.- a) Una pila níquel-cadmio contiene cadmio y óxido de níquel (IV) sólidos, que se transforman en hidróxido de cadmio e hidróxido de níquel (II) sólidos durante el funcionamiento normal de la pila. Escribe la reacción que tiene lugar, ajustándola (en medio básico) mediante el método del ión-electrón. Identifica el ánodo y el cátodo de la pila, así como el agente oxidante y reductor

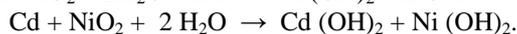
b) Dibuja y representa esquemáticamente una pila formada por un electrodo de cinc y otro de plata. Calcula el potencial estándar de la pila.

DATOS: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

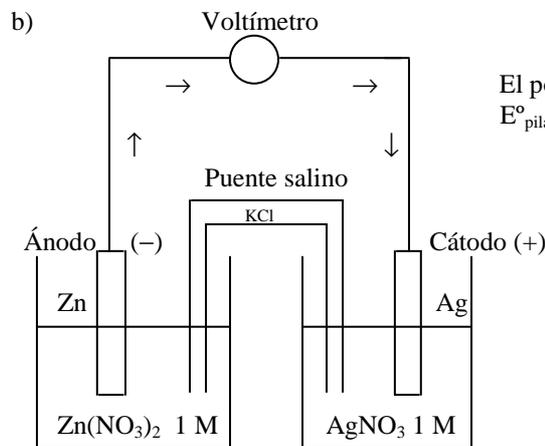
Solución:

a) Semirreacción de oxidación: $\text{Cd} + 2 \text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2$

Semirreacción de reducción: $\text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$



El ánodo lo constituye el electrodo de cadmio, pues en él se produce la oxidación, se pierde electrones, mientras que el cátodo lo constituye el electrodo de níquel por producirse en él la reducción, ganancia de electrones. Luego, el agente oxidante es el NiO_2 , que se reduce a $\text{Ni}(\text{OH})_2$, y oxida al Cd a $\text{Cd}(\text{OH})_2$, y el reductor es el Cd , que se oxida a $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y reduce al NiO_2 a $\text{Ni}(\text{OH})_2$.



El potencial de la pila es:

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,80 - (-0,76) = 1,56 \text{ V.}$$

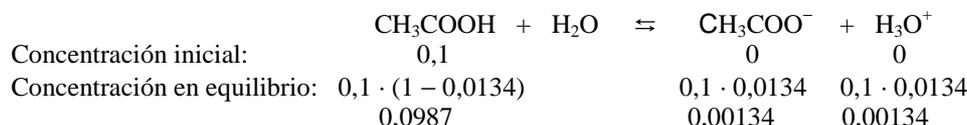
PROBLEMA 4.- a) Calcula el pH de una disolución acuosa de ácido acético 0,1 M sabiendo que está ionizado un 1,34 %

b) Calcula el valor de K_a para el ácido acético.

c) Calcula el pH y el grado de ionización de una disolución de ácido acético 1,5 M.

Solución:

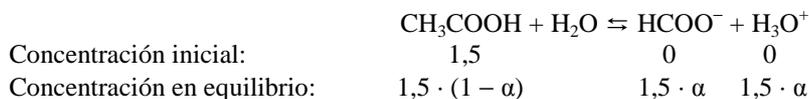
a) La concentración inicial y en el equilibrio de las distintas sustancias es:



El pH de la disolución es: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,00134 = 2,87$.

b) Sustituyendo las concentraciones en el equilibrio en la constante ácida, K_a , del ácido y operando sale para K_a el valor: $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{0,00134^2}{0,0987} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

c) La concentración inicial y en el equilibrio de las distintas sustancias es:



Llevando estas concentraciones en el equilibrio a la constante ácida, K_a , despreciando α en el denominador por ser muy pequeño frente a 1 y operando, sale para α el valor:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{1,5^2 \cdot \alpha^2}{1,5 \cdot (1 - \alpha)} \rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = 1,5 \cdot \alpha^2 \rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{1,5}} = 3,46 \cdot 10^{-3}$$

La concentración de iones oxonios es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,5 \cdot 0,00346 = 0,00519 \text{ M}$, y el pH de la disolución es: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,00519 = 2,28$.

Resultado: a) $\text{pH} = 2,87$; b) $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$; c) $\text{pH} = 2,28$; $\alpha = 3,46 \cdot 10^{-3}$.

CUESTIÓN 5.- a) Escribe la fórmula semidesarrollada y el nombre de todos los isómeros de un compuesto orgánico de fórmula molecular $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

b) Indica que tipos de isomería presentan entre ellos.

c) ¿Alguno de ellos presentan isomería óptica? ¿Por qué?

d) ¿Hay algún tipo de isomería que no esté representada en estos derivados? En caso afirmativo, indica de cuál/es se trata.

Solución:

a) El compuesto orgánico es: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Los isómeros de este compuesto son de posición: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$; 2-butanol; $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$; 2-metil-propanol; $\text{CH}_3\text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$; 2-metil-2-propanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$ dietiléter; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$ metilpropiléter

b) Isomería de posición y de función.

c) Presenta isomería óptica el compuesto 2-butanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$, pues posee un carbono quiral o asimétrico, el carbono 2, con cuatro sustituyentes distintos.

d) No.

CUESTIÓN 6.- Para las especies siguientes, representa su estructura de Lewis, indica si se cumple la regla del octeto y cuáles serían los ángulos de enlace aproximados en torno al átomo central.

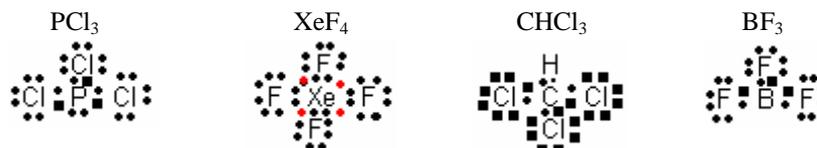
a) PCl_3 ; b) XeF_4 ; c) CHCl_3 ; d) BF_3 .

Solución:

La configuración de la capa de valencia de los átomos centrales de las moléculas, P, Xe, C y B son: P ($Z = 15$): $3s^2 3p^3$; Xe ($Z = 54$): $5s^2 5p^6$; C ($Z = 6$): $2s^2 2p^2$, B ($Z = 5$): $2s^2 2p^1$, pudiéndose observar que el átomo de P presenta covalencia 3, el de Xe covalencia 0, el de C covalencia 4 y el de B covalencia 3. Después de promocionar un electrón desde el orbital 2s al 2p y combinarse, forman orbitales híbridos sp^3 el carbono y fósforo, y sp^2 el boro.

La covalencia es el número de electrones disponibles, en cada átomo, para formar un enlace covalente con otro átomo, compartiendo entre ambos el par de electrones implicados.

La estructura de Lewis de las moléculas es:

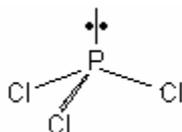


La regla del octeto exige que el átomo central de la molécula se encuentre rodeado de cuatro pares de electrones, es decir, que dicho átomo tenga la configuración electrónica estable del gas noble

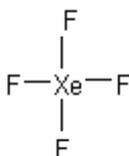
más próximo. Esto lo incumple la molécula BCl_3 , en la que el átomo de boro sólo aparece rodeado por tres pares de electrones, y el tetrafluoruro de xenón, XeF_4 , con 4 pares de electrones compartidos y 2 pares libres alrededor del xenón.

La geometría molecular de los compuestos propuestos es:

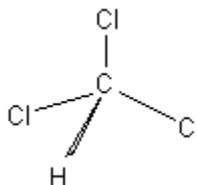
Piramidal trigonal



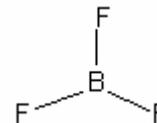
Cuadrada plana



Tetraédrica



Plana triangular.



Los ángulos de enlace son: $\text{Cl} - \text{P} - \text{Cl} = \text{Cl} - \text{C} - \text{H} = 109,5^\circ$; $\text{F} - \text{Xe} - \text{F} = 90^\circ$; $\text{F} - \text{B} - \text{F} = 120^\circ$.

PROBLEMA 7.- a) Para el equilibrio: $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$, la constante K_p a 350°C tiene un valor de $5,6 \cdot 10^4$. Si las presiones iniciales de dióxido de azufre y dióxígeno (antes de alcanzarse el equilibrio) son 0,35 y 0,762 atm, respectivamente, indica si cuando se alcance el equilibrio a esa temperatura la presión total será mayor, menor o igual a la presión total inicial.

b) Enumera cuatro factores que pueden alterar un estado de equilibrio. Solo uno de ellos puede variar el valor de la constante de equilibrio. ¿Cuál es?

c) Indica cómo será el pH (ácido, neutro o básico) de una disolución acuosa de cada una de las siguientes especies y escribe la reacción correspondiente al equilibrio químico que se establecerá en cada caso:

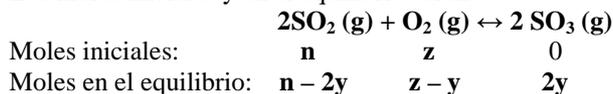
i) HCN ; ii) NaCH_3COO ; iii) NH_2Me ; iv) NH_4Cl .

Solución:

a) Suponiendo que se han introducido n moles del reactivo $\text{SO}_2(\text{g})$ y z moles del reactivo $\text{O}_2(\text{g})$. La presión total al inicio del proceso es: $P_i = 0,350 \text{ atm} + 0,762 \text{ atm} = 1,112 \text{ atm}$, para los moles totales $n + z$.

Durante el proceso de la reacción va apareciendo moles del producto de reacción, SO_3 , y disminuyendo los moles de reactivos, y así hasta llegar al equilibrio. Si son y los moles de reactivo O_2 que reaccionan, de $\text{SO}_2(\text{g})$ reaccionarán $2y$, mientras que de producto se formarán $2y$.

Los moles iniciales y en el equilibrio serán:

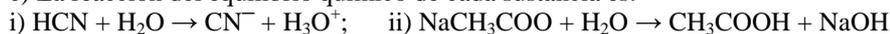


Los moles totales en el equilibrio son: $m_t = n - 2y + z - y + 2y = n + z - y$, lo que pone de manifiesto que se ha producido una disminución en el número total de moles, y como no se ha modificado ninguno de los factores que alteran el equilibrio, es evidente que al aplicar la ecuación de estado a los moles totales de gases en el equilibrio, la presión total que se obtiene es inferior a la presión total inicial.

b) Los cuatro factores que pueden alterar un estado de equilibrio son: la temperatura, la presión, el volumen y el incremento o disminución de una de las especies del equilibrio.

Solo la temperatura puede variar el valor de la constante de equilibrio.

c) La reacción del equilibrio químico de cada sustancia es:



La disolución del ácido HCN presenta un pH ácido, menor de 7.

En la disolución de acetato de sodio, el anión acetato, base conjugada relativamente fuerte, del ácido acético, sufre hidrólisis con formación del anión hidróxido, OH^- , por lo que el pH de la disolución será básico, es decir, $\text{pH} > 7$.

La disolución del NH_2Me , corresponde a una disolución de una base, el NH_3 , por lo que el pH de la misma será, como en el caso anterior, básico.

En la disolución del NH_4Cl , el catión amonio, NH_4^+ , es el ácido conjugado relativamente fuerte de la base débil NH_3 , por lo que sufre hidrólisis con formación del catión oxonio, H_3O^+ , que proporciona a la disolución un pH ácido, inferior a 7.

CUESTIÓN 8.- a) Calcula el pH de una disolución saturada de hidróxido de hierro (II), cuya constante de solubilidad K_{ps} , tiene un valor de $1,6 \cdot 10^{-14}$.

b) Representa gráficamente de forma aproximada como sería la curva de valoración (pH vs $V_{\text{valorante}}$) cuando se valora una disolución de ácido clorhídrico con hidróxido de sodio y coméntala. Escribe cuál será la reacción que tiene lugar en la valoración e indica cómo será el pH de la disolución en el punto de equivalencia.

Solución:

a) El equilibrio de ionización del hidróxido es: $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^-$.

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

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

$$1,6 \cdot 10^{-14} = 4 \cdot \text{S}^3 \Rightarrow \text{S} = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-14}}{4}} = 1,59 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Al ser la concentración de $[\text{OH}^-] = 2 \cdot 1,59 \cdot 10^{-5} = 3,18 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, el pOH de la disolución es: $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 3,18 \cdot 10^{-5} = 5 - \log 3,18 = 5 - 0,5 = 4,5$.

El PH se obtiene de la relación $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, de donde $\text{pH} = 14 - 4,5 = 9,5$.

También se puede resolver a partir de la relación entre los iones oxonios e hidróxidos, $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$ se obtiene la concentración de H_3O^+ , y de ella el pH de la disolución:
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 3,18 \cdot 10^{-5} = 0,314 \cdot 10^{-9} = 3,14 \cdot 10^{-10} \text{ M}$.
 $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 3,14 \cdot 10^{-10} = 10 - \log 3,14 = 10 - 0,5 = 9,5$.

CUESTIÓN 9.- a) Uno de los pasos en la síntesis industrial del ácido sulfúrico es la oxidación del dióxido de azufre a trióxido de azufre catalizada por pentaóxido de vanadio, que tiene lugar a 400 °C según la reacción: $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{SO}_3(\text{g})$. Indica en qué sentido se desplazará este equilibrio si, una vez alcanzado, se producen los siguientes cambios:

- i) Se extrae parte del dióxígeno gaseoso.
- ii) Se añade algo más de óxido de azufre (IV)
- iii) Se extrae parte del óxido de azufre (VI).
- iv) Se comprime la mezcla gaseosa.
- v) Se extrae el pentaóxido de vanadio.
- vi) Se aumenta la temperatura.

b) Indica cómo afectará a la velocidad de esta reacción los cambios introducidos en los dos últimos apartados.

Solución:

a) i) Si se extrae parte del dióxígeno gaseoso, el sistema evoluciona para recuperar el equilibrio alterado, desplazándose hacia la izquierda para recuperar parte del dióxígeno extraído.

ii) Si se añade óxido de azufre (IV), el sistema reacciona haciendo reaccionar el óxido añadido con el dióxígeno, para formar óxido de azufre (VI) y recuperar el equilibrio perdido. El equilibrio se desplaza hacia la derecha.

iii) Si se extrae parte del óxido de azufre (VI), el sistema hace reaccionar el óxido de azufre (IV) con el dióxígeno para formar el óxido de azufre (VI) extraído, por lo que el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

iv) Al comprimir la mezcla gaseosa se incrementa la presión y disminuye el volumen, respondiendo el sistema desplazando el equilibrio en el sentido en el que aparece un menor número de moles, hacia la derecha.

v) La extracción del catalizador no influye en la alteración del equilibrio químico.

vi) Un incremento de la temperatura implica un aumento de calor, a lo que el sistema responde desplazando el equilibrio en el sentido en el que se produce absorción de calor, en el sentido endotérmico, hacia la izquierda.

b) 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 exponencial $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, y, por tanto, un aumento de la velocidad.

Al ser el catalizador positivo disminuye la energía de activación favoreciendo la reacción, por lo que su retirada incrementa la energía de activación y ello provoca una disminución del valor de 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 modifica el valor de la velocidad de reacción. En efecto, si se aumenta la temperatura la potencia $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ incrementa su valor y, en consecuencia, aumenta el valor de la constante de velocidad y, por ello, la velocidad de reacción.

CUESTIÓN 10.- a) Escribe los productos de cada una de las siguientes reacciones orgánicas y clasifícalas según el tipo de reacción del que se trata:



b) Nombra todos los compuestos orgánicos que aparecen como reactivos en el apartado a).

Solución:

