

## RIOJA

**Pregunta 1.- Explica brevemente el significado de cada uno de los siguientes conceptos:**

- Número cuántico n.
- Apantallamiento.
- Energía de red o energía reticular.
- Enlace metálico.

Solución:

- Es un número que sitúa al electrón en un determinado nivel energético, Sus valores son 0, 1, 2, 3,..., creciendo en este orden el tamaño del orbital y el contenido energético.
- Es la protección que un conjunto de electrones ejerce sobre otro u otros electrones frente a la fuerza atractiva del núcleo sobre él o ellos.
- Es la energía de formación de un cristal iónico sólido a partir de sus iones en estado gaseoso, sin interacción alguna entre ellos.
- Es la fuerza de unión que se produce entre los átomos de los metales.

**Pregunta 2.- El carbonato de calcio reacciona con una disolución acuosa de ácido clorhídrico para dar cloruro de calcio, dióxido de carbono (gas) y agua:**

- Ajusta la reacción química.
- Calcula la pureza en carbonato de calcio de una muestra de 200 gramos sabiendo que, al reaccionar completamente con ácido clorhídrico en exceso, se generan 35,2 litros de dióxido de carbono a 1,2 atm y 13 °C, asumiendo un rendimiento de reacción del 100%.
- Si la reacción de la muestra anterior se ha llevado a cabo utilizando 2 litros de ácido clorhídrico 2,0 M, ¿qué cantidad, en gramos, de ácido clorhídrico quedará sin reaccionar?  
Datos:  $R = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $A_r(\text{Ca}) = 40,1 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{C}) = 12,0 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{O}) = 16,0 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{H}) = 1,0 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Solución:

- La ecuación ajustada de la reacción que se produce es:  
 $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
- De la ecuación de estado de los gases ideales, se despejan los moles, se sustituyen las variables por sus valores y se opera, obteniéndose los moles de  $\text{CO}_2$  que se obtienen:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,2 \text{ atm} \cdot 35,2 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 286 \text{ K}} = 1,8 \text{ moles.}$$

La estequiometría de la reacción indica que 1 mol de carbonato produce 1 mol de dióxido de carbono, y como el rendimiento de la reacción es del 100 %, se comprende que los moles de carbonato utilizados han sido los obtenidos de dióxido de carbono, 1,8 moles, a los que corresponden la masa:

$1,8 \text{ moles} \cdot 100,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 180,18 \text{ g}$ , por lo que la pureza de la muestra utilizada en la reacción es del  $\frac{180,18}{200} \cdot 100 = 90,1 \%$ .

- Los moles de HCl empleados en la reacción son:  
 $n = M \cdot V = 2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 2 \text{ L} = 4 \text{ moles}$ .

Como por cada mol de carbonato reaccionan 2 moles de ácido clorhídrico, con los 1,8 moles de carbonato reaccionarán 3,6 moles de ácido, sobrando 0,4 moles de ácido, a los que corresponden la masa:  
 $0,4 \text{ moles HCl} \cdot 36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 14,6 \text{ g}$ .

**Resultado: b) La pureza es del 90,1 %; c) Queda sin reaccionar 14,6 g de HCl.**

**Pregunta 3.- Las valoraciones ácido-base son muy útiles para determinar de forma precisa la concentración de ácido o de base en una disolución. Responde a las siguientes cuestiones:**

- ¿Qué es un indicador ácido-base?
- ¿Qué es el punto de equivalencia de una valoración ácido-base?
- Dibuja de forma cualitativa dos curvas de valoración, indicando el pH aproximado del punto de equivalencia (mayor, menor o igual a 7) y representando el pH de la disolución respecto al volumen de una base fuerte, el agente valorante, que se adiciona sobre:
  - un ácido fuerte.
  - un ácido débil.



$$v_2 = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta; \quad v_3 = k \cdot [2 \cdot A]^\alpha \cdot [B]^\beta.$$

Sustituyendo valores en cada una de ellas y dividiendo la velocidad 3 entre la 2, se obtiene el orden de reacción del reactivo A:

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{k \cdot [3 \cdot A]^\alpha \cdot [B]^\beta}{k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta} \Rightarrow \frac{144 \cdot 10^{-3}}{16 \cdot 10^{-3}} = \frac{k \cdot 3^\alpha \cdot 0,20^\alpha \cdot 0,20^\beta}{k \cdot 0,20^\alpha \cdot 0,20^\beta} \Rightarrow 3^2 = 3^\alpha, \text{ siendo } \alpha = 2.$$

El orden parcial del reactivo A es 2.

La expresión de la velocidad es  $v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]^2$ , siendo el orden total  $2 + 2 = 4$ .

Despejando la constante k de la expresión de la velocidad y sustituyendo los valores de v, [A] y [B] de cualquiera de las experiencias, por ejemplo, la 1, se tiene:

$$k = \frac{v}{[A]^2 \cdot [B]^2} = \frac{64 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,20^2 \text{ moles}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot 0,40^2 \text{ moles}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = 10^{-2} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}.$$

b) Despejando la concentración de B en la expresión de la velocidad, sustituyendo las variables por sus valores y operando, se obtiene el valor de la concentración inicial del reactivo B:

$$[B] = \sqrt{\frac{v}{k \cdot [A]^2}} = \sqrt{\frac{12 \cdot 10^{-2}}{10^{-2} \cdot 0,30^2}} = 133,3 \text{ M}$$

c) La utilización de un catalizador positivo disminuye la energía de activación, lo que provoca,

según la ecuación de Arrhenius,  $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$ , un aumento del factor  $e^{\frac{-E_a}{RT}}$ , un aumento de la constante de velocidad k y, por tanto, un aumento de la velocidad.

**Resultado:** a)  $[B]^2$ ;  $[A]^2$ ; **orden global 4**;  $k = 10^{-2} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ; b)  $[B] = 133,3 \text{ M}$ ; c) Crece.

**Pregunta 5.- a) Realiza un esquema con los principales tipos de isomería estructural en compuestos orgánicos. Añade un ejemplo de cada uno de ellos y nombra correctamente todos los compuestos.**

**b) ¿Qué compuesto de los siguientes es más soluble en agua? Razona la respuesta.**

**i) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; ii) CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>; iii) H<sub>3</sub>C-CH<sub>2</sub>OH**

Solución:

a) Son de cadena (difieren en la colocación de algún átomo o grupo de átomos en la cadena: CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> y (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>; de posición: se diferencian en la posición del grupo funcional: CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH y CH<sub>3</sub>CHOHCH<sub>3</sub>; de función: difieren en el grupo funcional: CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO y CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>).

b) El más soluble en agua es el CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, pues sus moléculas están polarizadas y esos polos interaccionan con los polos del agua formando puentes de hidrógeno que favorecen su solubilidad.

El benceno y el etano, sustancias covalentes, son insolubles en agua y solubles en disolventes orgánicos.

**Pregunta 6.- Determina la estructura de Lewis, la geometría y la polaridad en las siguientes especies químicas, utilizando el método que considere oportuno (TEV y/o TRPECV):**

**i) CS<sub>2</sub> ii) PH<sub>3</sub> iii) BeF<sub>2</sub>**

Solución:

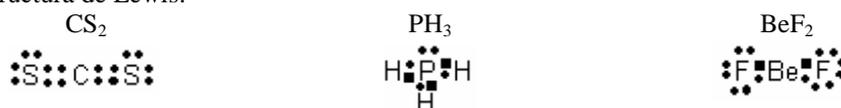
Para escribir las estructuras de Lewis de las sustancias se determinan, para cada una de ellas, los números de electrones que necesitan cada átomo para alcanzar estructura de gas noble **n**, los electrones de valencia **v**, los electrones de enlace o compartidos **c** y los electrones solitarios o no compartidos **s**.

Para la molécula CS<sub>2</sub> los números **n**, **v**, **c** y **s** son: **n** = 8 e<sup>-</sup> (1 C) + 2 · 8 e<sup>-</sup> (2 S) = 24 e<sup>-</sup>; **v** = 4 e<sup>-</sup> (1C) + 2 · 6 e<sup>-</sup> (2S) = 16 e<sup>-</sup>; **c** = **n** - **v** = 24 e<sup>-</sup> - 16 e<sup>-</sup> = 8 e<sup>-</sup> = 4 pares; **s** = **v** - **c** = 16 e<sup>-</sup> - 8 e<sup>-</sup> = 8 e<sup>-</sup> = 4 pares.

Para la molécula PH<sub>3</sub> estos números son: **n** = 8 e<sup>-</sup> (1 P) + 6 e<sup>-</sup> (3 H) = 14 electrones; **v** = 5 e<sup>-</sup> (1 P) + 3 e<sup>-</sup> (3 H) = 8 e<sup>-</sup>; **c** = **n** - **v** = 14 e<sup>-</sup> - 8 e<sup>-</sup> = 6 e<sup>-</sup> = 3 pares; **s** = **v** - **c** = 8 e<sup>-</sup> - 6 e<sup>-</sup> = 2 e<sup>-</sup> = 1 par.

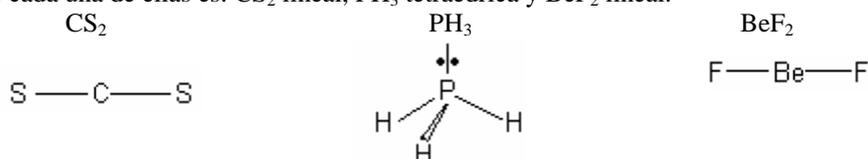
Para la molécula BeCl<sub>2</sub> estos números son: **n** = 8 e<sup>-</sup> (1 Be) + 16 e<sup>-</sup> (2Cl) = 24 e<sup>-</sup>; **v** = 2 e<sup>-</sup> (1 Be) + 14 e<sup>-</sup> (2 Cl) = 16 e<sup>-</sup>; **c** = **n** - **v** = 24 e<sup>-</sup> - 16 e<sup>-</sup> = 8 e<sup>-</sup> = 4 pares; **s** = **v** - **c** = 16 e<sup>-</sup> - 8 e<sup>-</sup> = 8 e<sup>-</sup> = 4 pares.

Situando los pares de electrones compartidos y libres alrededor de los átomos de la molécula se obtiene la estructura de Lewis:



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 el átomo central de las moléculas  $\text{CS}_2$  y  $\text{BeF}_2$  pares de electrones libres, la geometría de cada una de ellas es:  $\text{CS}_2$  lineal,  $\text{PH}_3$  tetraédrica y  $\text{BeF}_2$  lineal.



En las moléculas cloruro de berilio y sulfuro de carbono, al ser su geometría lineal, los momentos dipolares de enlace son opuestos, por lo que, el momento dipolar resultante, suma de los momentos dipolares de enlaces, es cero, lo que hace que las moléculas sean apolares.

La molécula  $\text{PH}_3$ , sin embargo, aunque los átomos de P e H son de la misma electronegatividad, y, por ello, el enlace es apolar, la presencia del par de electrones no compartidos hace que el momento dipolar resultante sea distinto de cero, por lo que la molécula es polar.

**Pregunta 7.- Se, preparan 20 mL de una disolución 0,02 M de un ácido débil HA, cuya constante de ionización  $K_a$  es igual a  $4 \cdot 10^{-6}$ .**

**a) Calcula las concentraciones en el equilibrio de  $\text{A}^-$ , HA y  $\text{H}_3\text{O}^+$  y el pH de dicha disolución.**

**b) ¿Cuántos miligramos de hidróxido de sodio sólido son necesarios para neutralizar la disolución del ácido HA?**

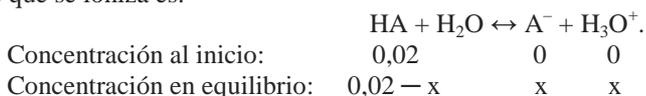
**e) Si se prepara una disolución a partir de la sal de sodio de la base conjugada (NaA) del ácido HA, ¿la disolución resultante será ácida, básica o neutra? Razona la respuesta.**

**Datos:  $A_r(\text{Na}) = 23,0$ ;  $A_r(\text{H}) = 1,0$ ;  $A_r(\text{O}) = 16,0$  g/mol.**

Solución:

a) La ecuación de ionización del ácido es:  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ .

La concentración de las distintas especies al inicio y en el equilibrio, siendo x la concentración de ácido que se ioniza es:



Llevando estas concentraciones a la constante ácida,  $K_a$ , despreciando x frente a 0,02 por ser mucho menor que este valor, y operando se obtiene para x el valor:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \Rightarrow 4 \cdot 10^{-6} = \frac{x^2}{(0,02 - x)} \Rightarrow x = \sqrt{4 \cdot 10^{-6} \cdot 0,02} = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

La concentración de las distintas especies en el equilibrio es:

$$[\text{HA}] = 0,02 - 0,00028 = 0,0197 \text{ M}; [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

$$\text{El pH de la disolución es: } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,00028 = 3,55.$$

b) La ecuación de la reacción de neutralización es:  $\text{HA} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaA} + \text{H}_2\text{O}$ , en la que la estequiometría indica que 1 mol de ácido reacciona con un mol de base.

Los moles de ácido contenidos en la disolución son:

$n(\text{HA}) = M \cdot V = 0,02 \text{ M} \cdot 0,02 \text{ L} = 0,0004$  moles, que son los mismos moles de base que han de utilizarse para la neutralización. Su masa es:

$$0,0004 \text{ moles} \cdot 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,016 \text{ g} = 16 \text{ mg de NaOH.}$$

c) La sal se encontrará totalmente disuelta, y es solo el anión  $\text{A}^-$ , base relativamente fuerte del ácido débil HA, el que sufre hidrólisis según la ecuación:  $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HA} + \text{OH}^-$ , y la producción de iones hidróxidos son los que proporcionan a la disolución un carácter básico.

**Resultado: a)  $[\text{HA}] = 0,0197 \text{ M}$ ;  $[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $\text{pH} = 3,55$ ; b) 16 mg NaOH; c) Básico**

**Pregunta 8.- a) "El cobre elemental Cu es un metal relativamente difícil de oxidar. Su reacción con ácidos fuertes como el HCl, no tiene lugar de forma espontánea, mientras que la reacción de HCl con hierro elemental Fe, genera un gas y la sal de Fe(II) correspondiente de forma espontánea." Razona la veracidad o falsedad de esta afirmación en base a los potenciales de reducción estándar de ambos metales y del par redox  $2\text{H}^+/\text{H}_2$ .**

**b) El ácido nítrico es capaz de oxidar el cobre elemental, ya que el anión nitrato, en medio ácido, tiene un poder oxidante mayor que el del par  $2\text{H}^+/\text{H}_2$ . Ajusta la siguiente reacción mediante el método del ion-electrón en medio ácido y calcula el potencial estándar de la pila voltaica que se podría formar:**



**Datos:  $E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = +0,96 \text{ V}$ .**

Solución:

a) Para saber si se produce o no reacción se calcula de fuerza electromotriz de la reacción. Si es positiva la reacción se produce espontáneamente, mientras que si es negativa es imposible, produciéndose espontáneamente la reacción inversa.

Las semirreacción de óxido-reducción para el caso del cobre son:

Semirreacción de oxidación:  $\text{Cu} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$  ( $E^\circ = -0,34 \text{ V}$  (es oxidación))

Semirreacción de reducción:  $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$   $E^\circ = 0,0 \text{ V}$ .

Sumando las semirreacciones se obtiene la variación del potencial:

$\text{Cu} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2$  cuyo  $E^\circ = -0,34 \text{ V}$ , que al ser negativo pone de manifiesto que el cobre no reacciona con el ácido clorhídrico.

En el caso del hierro elemental, las semirreacciones de óxido reducción son:

Semirreacción de oxidación:  $\text{Fe} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  ( $E^\circ = 0,44 \text{ V}$  (es oxidación))

Semirreacción de reducción:  $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$   $E^\circ = 0,0$

Sumando las semirreacciones se obtiene la variación del potencial:

$\text{Fe} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$  con  $E^\circ = 0,44 \text{ V}$ , que al ser positivo pone de manifiesto que el hierro reacciona con el ácido clorhídrico.

b) Las semirreacciones de óxido reducción que se produce son:

Semirreacción de oxidación:  $\text{Cu} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$   $E^\circ = -0,34 \text{ V}$ . (es oxidación)

Semirreacción de reducción:  $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$   $E^\circ = 0,69 \text{ V}$ .

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3 y la de reducción por 2, se igualan los electrones que se eliminan al sumarlas, obteniéndose la reacción iónica ajustada:

$3 \text{Cu} - 6 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{Cu}^{2+}$ ;  $E^\circ = -0,34 \text{ V}$  (cambia el signo por ser oxidación)

$2 \text{NO}_3^- + 8 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$   $E^\circ = 0,69$

$3 \text{Cu} + 2 \text{NO}_3^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$ , y llevando los coeficientes de la ecuación iónica a la molecular, sabiendo que los protones corresponden al ácido y ajustando los nitrógenos, queda esta ajustada:

$3 \text{Cu (s)} + 8 \text{HNO}_3 \text{ (ac)} \rightarrow 3 \text{Cu(NO}_3)_2 \text{ (ac)} + 2 \text{NO (g)} + 4 \text{H}_2\text{O}$

El potencial estándar tiene el valor  $E^\circ_{\text{pila}} = 0,69 - 0,34 = 0,35 \text{ V}$ .

**Resultado: b)  $E^\circ_{\text{pila}} = 0,35 \text{ V}$ .**

**Pregunta 9.- El hidróxido de magnesio es una sal poco soluble en agua. Sabiendo que su producto de solubilidad es  $6,24 \cdot 10^{-12}$  a  $10^\circ \text{C}$ :**

**a) Calcula la solubilidad de dicha sal a  $10^\circ \text{C}$  en mg/L.**

**b) La solubilidad a  $10^\circ \text{C}$ , en mol/L, del hidróxido de magnesio sólido en una disolución  $0,1$**

**M de nitrato de magnesio.**

**Datos:  $A_r(\text{Mg}) = 24,3$ ;  $A_r(\text{H}) = 1,0$ ;  $A_r(\text{O}) = 16,0 \text{ g/mol}$ .**

Solución:

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

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

En el producto de solubilidad se sustituyen las variables por sus valores, se despeja la solubilidad y se opera para obtener su valor.

$$K_{\text{ps}} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = \text{S} \cdot (2 \cdot \text{S})^2 \rightarrow 6,24 \cdot 10^{-12} = 4 \cdot \text{S}^3 \rightarrow$$

