

CUESTIÓN A1.- Considera los elementos aluminio y magnesio.

- Escribe la configuración electrónica de cada elemento.**
- Justifica qué elemento presenta mayor radio atómico.**
- Explica si la segunda energía de ionización del aluminio es mayor, igual o menor que la primera.**
- Sabiendo que la primera energía de ionización del magnesio es $738,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, razona si es posible ionizar un mol de átomos de magnesio gaseosos con una energía de 500 kJ.**

Solución:

a) Al (Z = 13): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$; Mg (Z = 12): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$.

b) El radio atómico es una propiedad periódica que decrece al avanzar de izquierda a derecha en los períodos, y al bajar en los grupos. Como ambos elementos pertenecen al mismo período, el 3º, por encontrarse el aluminio más a la derecha que el magnesio, es el que presenta un menor radio atómico.

La razón se debe a que al ir avanzando en el período va aumentando el número atómico Z, la carga nuclear, y por encontrarse los electrones que se van incorporando en el mismo nivel, son más fuertemente atraídos por dicha carga produciendo una contracción en el volumen del átomo y, por ello, una disminución de su radio atómico. Luego, el radio atómico del Mg es mayor que el del Al.

c) La segunda energía de ionización del aluminio es mayor que la primera. En la primera se extrae un electrón 3p de un átomo neutro, y en la segunda energía de ionización se extrae un electrón 3s de un ión Al^+ , que se encuentra más fuertemente atraído por la carga positiva del núcleo, al ser menor su apantallamiento.

d) Ionizar un mol de átomos de magnesio gaseosos supone suministrarles su energía de ionización, 738,1 KJ, lo que pone de manifiesto que si se aplica al mol de átomos gaseoso sólo una energía de 500 kJ, no es posible ionizarlos.

CUESTIÓN A2.- Justifica si el pH de las siguientes disoluciones acuosas es ácido, básico o neutro. Escribe las reacciones correspondientes y realiza cálculos sólo cuando lo considere necesario.

- 100 mL de ácido acético 0,2 M + 200 mL de hidróxido de sodio 0,1 M.**
- Amoniaco.**
- 100 mL de ácido clorhídrico 0,2 M + 150 mL de hidróxido de sodio 0,2 M.**
- Hipobromito de sodio.**

DATOS. $K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_a(\text{HBrO}) = 2,3 \cdot 10^{-9}$; $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Solución:

a) El hidróxido de sodio, NaOH, es una base muy fuerte que en disolución acuosa se encuentra totalmente ionizado. La reacción que se produce entre el ácido acético y el hidróxido sódico es de neutralización, formándose acetato de sodio y agua: $\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-COONa} + \text{H}_2\text{O}$. La sal acetato de sodio también se encuentra totalmente ionizada en disolución acuosa, siendo el anión acetato, $\text{CH}_3\text{-COO}^-$, la base conjugada, relativamente fuerte, del ácido acético, sufriendo hidrólisis. El catión sodio, Na^+ , es el ácido conjugado, extremadamente débil, de la base muy fuerte hidróxido de sodio. No sufre hidrólisis.

Para conocer el pH de la disolución después de la reacción, se necesita conocer si uno de los reactivos es limitante. En los 200 mL de NaOH 0,1 M hay $0,2 \text{ L} \cdot 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} = 0,02 \text{ moles}$, y en los 100 mL de ácido acético $\text{CH}_3\text{-COOH}$ 0,2 M hay $0,1 \text{ L} \cdot 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} = 0,02 \text{ moles}$, lo que pone de manifiesto que se ha producido una neutralización, pero al hidrolizarse el anión acetato:

$\text{CH}_3\text{-COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-COOH} + \text{OH}^-$, con producción de iones hidróxidos, ello indica que la disolución formada en la reacción tiene un pH básico.

b) El amoniaco es una base débil que reacciona con el agua, $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, produciendo iones hidróxidos, lo que proporciona a la disolución un pH básico.

c) El ácido clorhídrico HCl es un ácido fuerte que al igual que en el apartado a) reacciona con el hidróxido sódico según la ecuación: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, reacción de neutralización. Tanto el anión como el catión de la sal formada, son la base y el ácido conjugado, extremadamente débil, del HCl y NaOH, y no sufren hidrólisis. Para conocer si uno de los reactivos es limitante, se determinan sus moles:

Moles de HCl, $n(\text{HCl}) = M \cdot V = 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,02 \text{ moles de HCl} = \text{moles de H}^+$;

Moles de NaOH, $n[(\text{NaOH})] = M \cdot V = 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,15 \text{ L} = 0,03 \text{ moles de NaOH} = \text{moles de OH}^-$.

Al no reaccionar 0,01 moles de NaOH, en la disolución formada aparece un exceso de 0,01 moles de iones hidróxidos, siendo básico el pH de la disolución formada en la reacción.

d) El hipobromito de sodio NaBrO es una sal totalmente ionizada en disolución. Como se ha expuesto con anterioridad, el catión Na^+ es el ácido conjugado extremadamente débil de la base NaOH, mientras que el anión hipobromito, BrO^- , es la base conjugada, relativamente fuerte, del ácido débil hipobromoso, HBrO, que se hidroliza según la ecuación: $\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HBrO} + \text{OH}^-$, y la producción de iones hidróxidos da a la disolución formada un pH básico.

PROBLEMA A4.- A 2600 K se introduce 1 mol de agua en un recipiente vacío de 100 L, alcanzándose el siguiente equilibrio: $2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, con $K_p = 4,2 \cdot 10^{-5}$.

a) **Calcula K_c .**

b) **Calcula el número de moles de O_2 en el equilibrio.**

c) **Justifica cómo se modifica el equilibrio al aumentar la presión total por disminución de volumen.**

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

Solución:

De la relación entre las constantes de equilibrio $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ siendo $\Delta n = 3 - 2 = 1$, sale para K_c , despejando, sustituyendo valores y operando:

$$K_c = \frac{K_p}{(R \cdot T)^{\Delta n}} = \frac{4,2 \cdot 10^{-5} \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 2.600 \text{ K}} = 1,97 \cdot 10^{-7} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

b) Llamando x a los moles de O_2 que se producen, de H_2 se producirán $2 \cdot x$ y de H_2O se descomponen $1 - 2 \cdot x$, siendo los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas especies:

	$2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2 \text{H}_2(\text{g})$	$+$	$\text{O}_2(\text{g})$
Moles iniciales:	1		1		0
Moles en el equilibrio:	$1 - 2 \cdot x$		$2 \cdot x$		x

Los moles totales en el equilibrio son: $n_t = 1 - 2 \cdot x + 2 \cdot x + x = 1 + x$.

Las fracciones molares de cada especie en el equilibrio son:

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1 - 2 \cdot x}{1 + x}; \quad \chi_{\text{H}_2} = \frac{2 \cdot x}{1 + x}; \quad \chi_{\text{O}_2} = \frac{x}{1 + x}, \text{ y sus correspondientes presiones parciales son:}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \chi_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_t = \frac{1 - 2 \cdot x}{1 + x} \cdot P_t; \quad P_{\text{H}_2} = \chi_{\text{H}_2} \cdot P_t = \frac{2 \cdot x}{1 + x} \cdot P_t; \quad P_{\text{O}_2} = \chi_{\text{O}_2} \cdot P_t = \frac{x}{1 + x} \cdot P_t.$$

Llevando estos valores a la expresión de la constante de equilibrio y sustituyendo valores, se tiene:

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2} \Rightarrow 4,2 \cdot 10^{-5} = \frac{\frac{(2 \cdot x)^2}{(1 + x)^2} \cdot P_t^2 \cdot \frac{x}{1 + x} \cdot P_t}{\frac{(1 - 2 \cdot x)^2}{(1 + x)^2} \cdot P_t^2} = \frac{4 \cdot x^3 \cdot P_t}{(1 - 2 \cdot x)^2}, \text{ y recordando que en la ecuación}$$

de estado de los gases ideales, $\frac{P_t}{n_t} = \frac{P_t}{1 + x} = \frac{R \cdot T}{V}$, luego, la constante de equilibrio K_p queda, después de

despreciar x frente a 1 por ser mucho menor y sustituir variables: $K_p = \frac{4 \cdot x^3 \cdot R \cdot T}{V}$, y sustituyendo valores

$$\text{y operando se tiene para x: } 4,2 \cdot 10^{-5} = \frac{4 \cdot x^3 \cdot 0,082 \cdot 2.600}{100} \Rightarrow x = \sqrt[3]{\frac{1,97 \cdot 10^{-5}}{4}} = 0,017 \text{ moles de } \text{O}_2.$$

c) Al aumentar la presión por reducción del volumen (ley de Le Châtelier $P \cdot V = P' \cdot V'$), el sistema reacciona desplazando el equilibrio en el sentido en el que aparece un menor número de moles gaseosos, menor cantidad de materia, hacia la izquierda, haciendo que disminuya la disociación del agua.

Resultado: a) $K_c = 1,97 \cdot 10^{-7}$; b) 0,017 moles O_2 ; c) Izquierda.

PROBLEMA A5.- Responde a las cuestiones:

a) Se construye una pila galvánica con los electrodos Zn^{2+}/Zn y Fe^{2+}/Fe . Escribe las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo y calcula el potencial.

b) Se tratan 317,5 g de zinc, con 90% de riqueza en masa, con una disolución de ácido nítrico diluido. Ajusta la reacción y calcula los litros de hidrógeno que se obtienen a 25 °C y 1 atm, si el rendimiento es del 80%.

DATOS: $E^{\circ}(V): Zn^{2+}/Zn = -0,76, Fe^{2+}/Fe = -0,44, R = 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}; A_r(Zn) = 65,4 \text{ u}$.

Solución:

a) El par con potencial estándar de reducción menos negativo es el Fe^{2+}/Fe , siendo el Fe el que constituye el cátodo de la pila, siendo el elemento que se reduce, mientras que el Zn es el elemento que forma el ánodo y se oxida.

Las semirreacciones de oxido-reducción que se produce en los electrodos son:

Semirreacción reducción, cátodo: $Fe^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe$;

Semirreacción oxidación, ánodo: $Zn - 2e^{-} \rightarrow Zn^{2+}$.

El potencial de la pila se obtiene de la expresión: $E^{\circ}_{pila} = E^{\circ}_{cátodo} - E^{\circ}_{ánodo}$, y sustituyendo valores y operando, se tiene: $E^{\circ}_{pila} = -0,44 \text{ V} - (-0,76) \text{ V} = 0,32 \text{ V}$.

b) La reacción de sustitución que se produce, ajustada, es: $Zn + 2HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + H_2(g)$.

La estequiometría de la reacción indica que 1 mol de Zn produce 1 mol de H_2 .

Los moles de H_2 que se obtienen en la reacción son:

$$n(H_2) = 317,5 \text{ g Zn impuro} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn puro}}{65,4 \text{ g Zn puro}} \cdot \frac{90 \text{ g Zn puro}}{100 \text{ g Zn impuro}} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2}{1 \text{ mol Zn puro}} \cdot \frac{80}{100} = 3,5 \text{ moles}$$

de H_2 , que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales después de despejar el volumen, sustituir las variables por sus valores y operar, sale:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{1,75 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 42,76 \text{ L}$$

Resultado: b) V = 42,76 L H_2 .

CUESTIÓN B2.- Formula y nombra los reactivos y todos los productos orgánicos de las siguientes reacciones:

a) Deshidratación de pentan-2-ol con ácido sulfúrico y calor.

b) Reducción de propanona.

c) $CH_3-CHOH-CH_3 + CH_3-COOH \rightarrow$

d) $CH_3-CH=C(CH_3)-CH_2-CH_3 + HCl \rightarrow$

Solución:

a) $CH_3-CHOH-CH_2-CH_2-CH_3 + H_2SO_4/\text{calor} \rightarrow CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$.
Pentan-2-ol pent-2-eno

b) $CH_3-CO-CH_3 + \text{reductor débil} \rightarrow CH_3-CHOH-CH_3$
Propanona propan-2-ol.

c) $CH_3-CHOH-CH_3 + CH_3-COOH \rightarrow CH_3-COO-CH(CH_3)_2$
Propan-2-ol ácido acético etanoato de isopropilo.

d) $CH_3-CH=C(CH_3)-CH_2-CH_3 + HCl \rightarrow CH_3-CH_2-CCl(CH_3)-CH_2-CH_3$
3-metilpent-2-eno 3-cloro-3-metilpentano

Según la regla de Markovnikov.

PROBLEMA B3.- Una disolución saturada de hidróxido de calcio presenta una solubilidad de 0,96 g · L⁻¹.

a) Formula el equilibrio de solubilidad, indicando el estado de cada especie.

b) Calcula el producto de solubilidad del hidróxido de calcio.

c) Calcula el pH de la disolución.

d) ¿Cómo afecta a la solubilidad del hidróxido de calcio un aumento de pH?

DATOS: $A_r(H) = 1,0 \text{ u}; A_r(O) = 16,0 \text{ u}; A_r(Ca) = 40,1 \text{ u}$.

Solución:

a) El equilibrio de solubilidad es: $\text{Ca(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^{-}(\text{aq})$
 b) La expresión del producto de solubilidad del hidróxido de calcio es: $K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^{-}]^2 = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 S^3$, donde S es la solubilidad de la sal, que es también la del catión Ca^{2+} y $2 \cdot S$ la del anión hidróxido. Sustituyendo valores en la expresión y operando se tiene el valor del producto de solubilidad de la base: $K_{ps} = 4 \cdot (0,96 \frac{\text{g}}{\text{L}})^3 = 3,54 \text{ g}^3 \cdot \text{L}^{-3}$.

c) La concentración de iones hidróxidos en la disolución es $2 \cdot 0,96 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{74 \text{ g}} = 0,026 \text{ M}$, y de la relación $[\text{H}_3\text{O}^{+}] \cdot [\text{OH}^{-}] = K_w$ se halla la concentración de H_3O^{+} , y de ella el pH de la disolución:

$$[\text{H}_3\text{O}^{+}] = \frac{K_w}{[\text{OH}^{-}]} = \frac{10^{-14}}{0,026} = 3,85 \cdot 10^{-13}, \text{ y el pH:}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^{+}] = -\log 3,85 \cdot 10^{-13} = 13 - \log 3,85 = 13 - 0,59 = 12,41.$$

También se podría haber obtenido el pOH de la disolución y restarlo de 14 para obtener el pH.

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^{-}] = -\log 0,026 = 1,59, \text{ luego, } \text{pH} = 14 - 1,59 = 12,41.$$

d) Aumentar el pH de la disolución significa que se incrementa la concentración de iones OH^{-} por la adición, a la disolución, de una base. Ello provoca que el equilibrio, para mantener constante el producto de solubilidad, tenga que disminuir la concentración de iones Ca^{2+} , consiguiéndolo al hacer que se desplace hacia la izquierda, provocando una disminución de la solubilidad de la base.

Resultado: b) : $K_{ps} = 3,54 \text{ g}^3 \cdot \text{L}^{-3}$; c) $\text{pH} = 12,41$; d) Disminuyéndola.

PROBLEMA B4.- Se hace reaccionar una disolución de cloruro de sodio con permanganato de potasio en medio ácido sulfúrico obteniéndose sulfato de manganeso (II), cloro, sulfato de potasio, sulfato de sodio y agua.

a) Ajusta por el método del ion-electrón las semirreacciones de oxidación y reducción que tienen lugar, e indica las especies que actúan como oxidante y como reductora.

b) Ajusta la reacción iónica y molecular global.

c) Calcula la masa, en kg, de cloruro de sodio necesaria para obtener 1 m³ de cloro, medido a 750 mm de Hg y 30 °C, sabiendo que el rendimiento es del 80%.

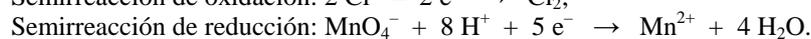
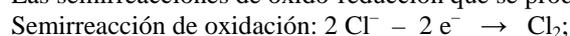
DATOS: $A_r(\text{Na}) = 23,0 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

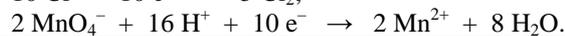
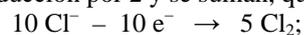
a) La reacción que se propone es:

$\text{NaCl} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. La especie que se reduce es el NaCl, pues el cloro pasa de número de oxidación -1 a 0 ; esta sustancia es la que al oxidarse actúa como reductora. El KMnO_4 es la especie que se reduce, pues el manganeso pasa de número de oxidación $+7$ a $+2$, y al reducirse actúa como oxidante.

Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:



b) Para eliminar los electrones intercambiados, se multiplica la semirreacción de oxidación por 5, la de reducción por 2 y se suman, quedando la reacción iónica ajustada:



$10 \text{Cl}^{-} + 2 \text{MnO}_4^{-} + 16 \text{H}^{+} \rightarrow 5 \text{Cl}_2 + 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O}$. Teniendo presente que los 16 H^{+} son del ácido sulfúrico, llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, queda esta ajustada.



c) 1 m³ de cloro son 1.000 L. Despejando de la ecuación de estado de los gases ideales el número de moles, sustituyendo valores y operando se tienen:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{750 \text{ mm Hg} \cdot 1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot 1.000 \text{ L} \cdot \frac{1}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 303 \text{ K}} = 39,72 \text{ moles } \text{Cl}_2. \text{ con el rendimiento del } 80 \%,$$

por lo que, para un rendimiento del 100 % serían $39,72 \text{ moles } \text{Cl}_2 \cdot \frac{100}{80} = 49,65 \text{ moles } \text{Cl}_2$

Como la estequiometría de la reacción es 10 a 5, es decir, 10 moles de NaCl producen 5 moles de Cl₂, los moles de NaCl que se necesitan serán 49,65 moles · 2 = 99,3 moles, a los que corresponden la masa: 99,3 moles · $\frac{58,5 \text{ g}}{1 \text{ mol}}$ = 5.809,05 g = 5,81 Kg de NaCl.

Resultado: c) 5,81 Kg de NaCl.

PROBLEMA B5.- Se tiene una disolución de ácido peryódico 0,10 M.

a) Calcula el pH de la disolución.

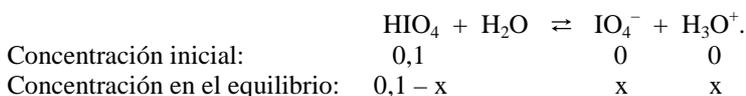
b) Determina el volumen de la disolución del enunciado necesario para preparar 250 mL de disolución de ácido peryódico 0,02 M.

c) A 200 mL de la disolución del enunciado se le añaden 125 mL de hidróxido de sodio 0,16 M. Justifica si el pH resultante es ácido, básico o neutro.

DATOS: $K_a(\text{HIO}_4) = 2,3 \cdot 10^{-2}$.

Solución:

a) Suponiendo que de la concentración inicial se disocian x moles · L⁻¹, la concentración de cada especie al inicio y en el equilibrio son:



Llevando estos valores de concentración a la constante de equilibrio y operando se tiene:

$$K_a = \frac{[\text{IO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIO}_4]} \Rightarrow 2,3 \cdot 10^{-2} = \frac{x^2}{0,1 - x} \Rightarrow x^2 + 2,3 \cdot 10^{-2} \cdot x - 2,3 \cdot 10^{-3} = 0, \text{ que resuelta}$$

produce los valores para x: 0,0378 M, siendo el pH de la disolución:

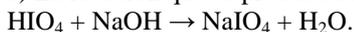
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,0378 = 1,42.$$

b) Los moles de ácido contenidos en los 250 mL de disolución 0,02 M son:

n (HIO₄) = M · V = 0,02 moles · L⁻¹ · 0,25 L = 0,005 moles, que son los que han de encontrarse en el volumen que se necesita de la disolución inicial. Este volumen es:

$$V = \frac{\text{moles}}{\text{Molaridad}} = \frac{0,005 \text{ moles}}{0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,05 \text{ L} = 50 \text{ mL}.$$

c) La reacción que se produce es de neutralización, siendo su ecuación:



Los moles de cada sustancias son: n (HIO₄) = M · V = 0,1 moles · L⁻¹ · 0,2 L = 0,02 moles HIO₄;

n (NaOH) = M · V = 0,16 moles · L⁻¹ · 0,125 L = 0,02 moles NaOH.

Al reaccionar el mismo número de ácido que de base, la neutralización es total, y de los iones de la sal que aparece, el catión Na⁺, ácido conjugado extremadamente débil de la base NaOH, no se hidroliza mientras que el anión peryodato, IO₄⁻, base conjugada relativamente fuerte del ácido, si sufre hidrólisis según la ecuación: IO₄⁻ + H₂O ⇌ HIO₄ + OH⁻, y esta formación del ión hidróxido es la que proporciona a la disolución formada un carácter básico, es decir, el pH de la disolución es superior a 7.

Resultado: a) pH = 1,42; b) V = 50 mL; c) Básico.