

### A.1 Considere los elementos aluminio y magnesio

- Las conjuraciones electrónicas de ambos elementos son:
- Justifique qué elemento presenta mayor radio atómico
- Explique 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  $738,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Razone si es posible ionizar un mol de átomos de magnesio gaseosos con una energía de 500 kJ.

#### Respuesta

- Al:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$       Mg:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
- El radio atómico generalmente se establece como la distancia total desde el núcleo de un átomo hasta el orbital más externo del electrón. A mayor carga nuclear, mayor será la atracción que sentirá el electrón más externo y por lo tanto el átomo será más pequeño, teniendo un radio menor. En este sentido, el aluminio es el que tiene la mayor carga nuclear ( $Z=13$ ) por lo tanto el elemento con mayor radio atómico es el magnesio.
- La energía de ionización es la energía necesaria para separar un electrón en su estado fundamental de un átomo de un elemento en estado gaseoso. La segunda energía de ionización es más baja que la primera puesto que en la segunda energía de ionización se arranca un electrón del nivel 3p (menos atraído al núcleo), sin embargo, en la segunda energía de ionización el electrón arrancado es 3s (más atraído al núcleo).
- Puesto que para ionizar un mol de átomos es necesaria una energía de  $738,1 \text{ kJ}$ , una energía de 500 kJ no es suficiente para producir la ionización.

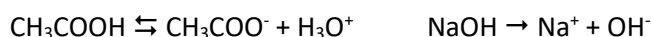
### A.2 Justifique si el pH de las siguientes disoluciones acuosas es ácido, básico o neutro. Escriba las reacciones correspondientes y realice cálculos sólo cuando lo considere necesario.

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

Datos:  $K_a(\text{ácido acético}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$  ;  $K_a(\text{ácido hipobromoso}) = 2,3 \cdot 10^{-9}$  ;  $K_b(\text{amoniaco}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$

#### Respuesta

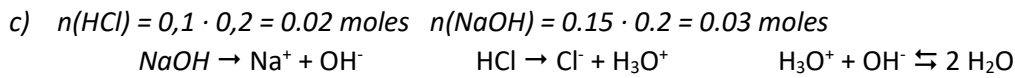
- $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.1 \cdot 0.2 = 0.02 \text{ moles}$      $n(\text{NaOH}) = 0.15 \cdot 0.2 = 0.03 \text{ moles}$



Sabiendo que el ácido acético es un ácido débil, habrá incluso menor cantidad de moles a la calculada. Por lo tanto, podemos observar que sobrarán moles de hidróxido de sodio. Debido a esto, habrá un exceso de  $\text{OH}^-$ , dando un pH básico

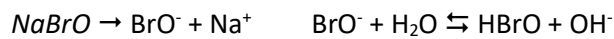
- El amoniaco es una base débil que da un pH ligeramente básico





Sobran moles de hidróxido de sodio, por lo que el pH es básico.

d) El hipobromito de sodio de sodio es una sal que se disocia en catión sodio y anión hipobromito. El hipobromito es una base que por hidrólisis puede regenerar su ácido débil conjugado, descendiendo la concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y haciendo que el pH sea básico. El catión sodio no sufre hidrólisis por provenir de una base fuerte.

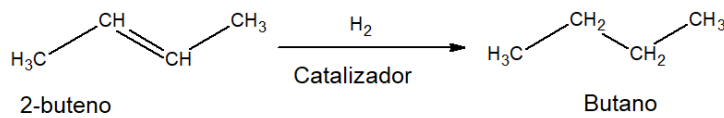


**A.3 Formule las reacciones propuestas. Indique de que tipo son y nombre los productos orgánicos obtenidos.**

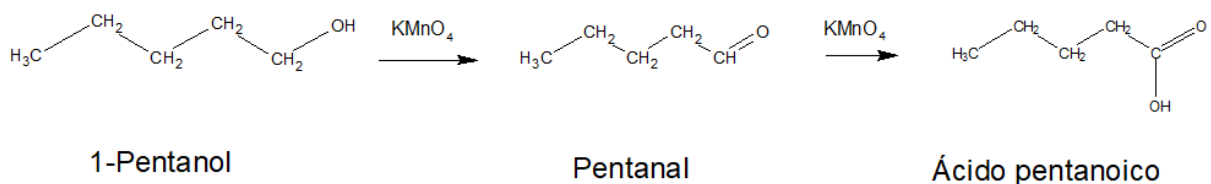
- a) Buten-2-eno +  $\text{H}_2$ /catalizador  $\rightarrow$
- b) Pentan-1-ol +  $\text{KMnO}_4$  (oxidante fuerte)  $\rightarrow$
- c) 2-clorobutano + hidróxido de sodio (acuoso)  $\rightarrow$
- d) Ácido propanoico + metanol (medio ácido)  $\rightarrow$

**Respuesta**

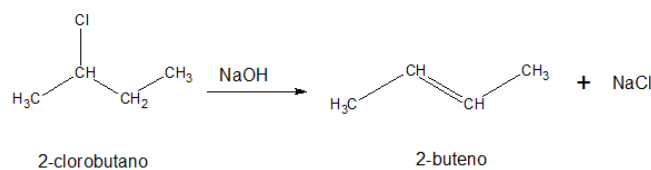
a) Se trata de una reacción de adición (Hidrogenación)



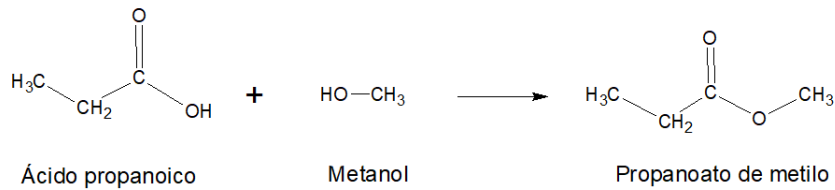
b) Se trata de una reacción redox (oxidación de un alcohol primario)



c) Se trata de una reacción de eliminación



d) Se trata de una reacción de condensación (esterificación)



A.4 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  $K_p = 4,2 \cdot 10^{-5}$

- Calcule  $K_c$
- Calcule el número de moles de  $\text{O}_2$  en el equilibrio
- Justifique como se modifica el equilibrio al aumentar la presión total por disminución de volumen.

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

**Respuesta**

a)  $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$  ;

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{4,2 \cdot 10^{-5}}{(0,082 \cdot 2600)} = 1,97 \cdot 10^{-7}$$

b) El balance de materia es el siguiente:

	$2 \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{H}_2$	+	$\text{O}_2$
<i>Inicialmente</i>	1				
<i>Reacciona</i>	2x				
<i>Se forma</i>			2x		x
<b>Equilibrio</b>	1-2x		2x		x

Donde podemos asegurar que  $K_c = \frac{|\text{H}_2|^2 |\text{O}_2|}{|\text{H}_2\text{O}|}$  si además razonamos que para el valor tan pequeño de  $K_c$  el término (1-2x) es prácticamente igual a 1. Tenemos que:

$$K_c = \frac{\left(\frac{2x}{100}\right)^2 \cdot \left(\frac{x}{100}\right)}{\left(\frac{1-2x}{100}\right)^2} = \frac{4x^3}{100}$$

Donde  $x = \sqrt[3]{\frac{K_c}{4}} \cdot 100 = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  de oxígeno en el equilibrio.

- Si la presión aumenta, el sistema tenderá a reducir de nuevo la presión por el principio de Le Châtelier. Un descenso de la presión se consigue gastando la mayor cantidad de moles gaseosos posible. La reacción que mas moles gaseosos gasta es la inversa, por lo tanto, queda desplazado el equilibrio hacia la izquierda.

A.5 Responda las siguientes cuestiones:

- a) Se construye una pila galvánica con los electrodos  $Zn^{2+}/Zn$  y  $Fe^{2+}/Fe$ . Escriba las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo y calcule el potencial.
- b) Se tratan 317,5 g de Zinc de 90% de riqueza en masa, con una disolución de ácido nítrico diluido. Ajuste la reacción y calcule los litros de hidrógeno que se obtienen a 25°C y 1 atm, si el rendimiento es del 80%.

Datos.  $E^{\circ}(V)$ :  $Zn^{2+}/Zn = -0,76$ ,  $Fe^{2+}/Fe = -0,44$ ,  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Masa atómica:  $Zn = 65.4$

### Respuesta

- a) La pila queda construida según la siguiente tabla:

Tipo de reacción	Semireacciones						Potencial (V)	Celda	
Oxidación			Zn	→	$Zn^{2+}$	+	$2e^{-}$	0,76	Ánodo
Reducción	$Fe^{2+}$	+	$2e^{-}$	→	Fe			-0,44	Cátodo
Global	$Fe^{2+}$	+	Zn	→	$Zn^{2+}$	+	Fe	0,32	Pila

- b) La reacción que tiene lugar es  $Zn + 2 HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + H_2$

Los moles que se producen de hidrógeno son los mismo que hay de zinc, por lo tanto, vamos a calcularlos. La masa pura de Zn que hay es  $g(Zn) = 317.5 \cdot 0.9 = 285.75 \text{ g puros}$

$n(Zn) = (285.75/65.4) = 4.37 \text{ moles de Zn} \leftrightarrow 4.37 \text{ moles de hidrógeno}$

$V = (nRT)/P = (4.37 \cdot 0.082 \cdot 298) / 1 = 106.8 \text{ L}$

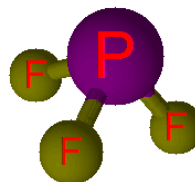
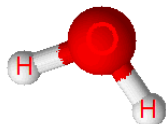
Si aplicamos un 80% de rendimiento  $V = 106.8 \cdot 0.8 = 85.4 \text{ L}$

### B.1 Para las moléculas $H_2O$ y $PF_3$

- a) Justifique el número de pares de electrones enlazantes y los pares libres del átomo central
- b) Indique la hibridación que presenta el átomo central y su geometría
- c) Explique su polaridad
- d) Indique el tipo de fuerzas intermoleculares

#### Respuesta

- a) En el caso del agua el átomo central es el oxígeno, el cual completa el octeto. Este átomo tiene dos pares de electrones enlazantes (cada par enlaza con un hidrógeno) y dos pares de electrones no enlazantes. Para el caso del trifluoruro de fósforo el átomo central es el fósforo que completa el octeto. El fósforo tiene 3 pares de electrones enlazantes (cada uno enlaza con un átomo de flúor) y un par de electrones no enlazante.
- b) Ambos compuestos tienen una hibridación en su átomo central  $sp^3$  puesto que en total tienen 4 pares de electrones. La geometría del agua es angular. La geometría del trifluoruro de fósforo es de una pirámide trigonal.



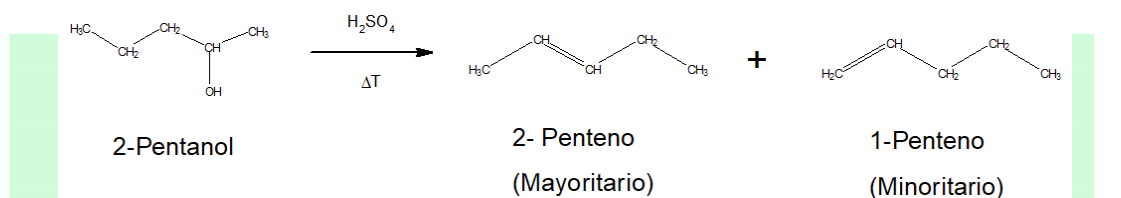
- c) El agua es polar puesto que su geometría es angular y no permite una anulación de los momentos dipolares de los enlaces. El trifluoruro de fósforo tampoco permite que su geometría anule los momentos dipolares. Debemos tener en cuenta que sus geometrías de grupos de electrones, para los dos casos, son tetraédricas.
- d) Ambos compuestos tienen fuerzas de Van der Waals (dipolo permanente-dipolo permanente). Además, el agua tiene enlace de hidrógeno puesto que el oxígeno es un átomo pequeño y electronegativo.

**B.2 Formule y nombre los reactivos y todos los productos orgánicos de las siguientes reacciones:**

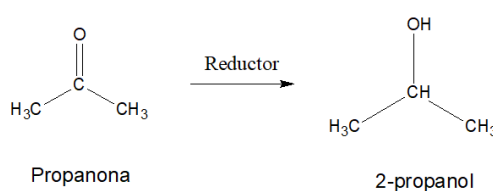
- a) **Deshidratación de pentan-2-ol con ácido sulfúrico y calor**  
b) **Reducción de propanona**  
c)  **$\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3 + \text{CH}_3\text{-COOH} \rightarrow$**   
d)  **$\text{CH}_3\text{-CH=C(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{HCl} \rightarrow$**

**Respuesta**

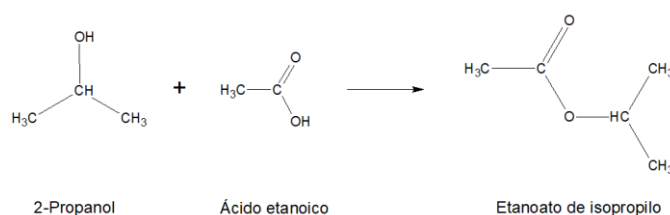
- a) La reacción es una eliminación que sigue la regla de Saytzeff



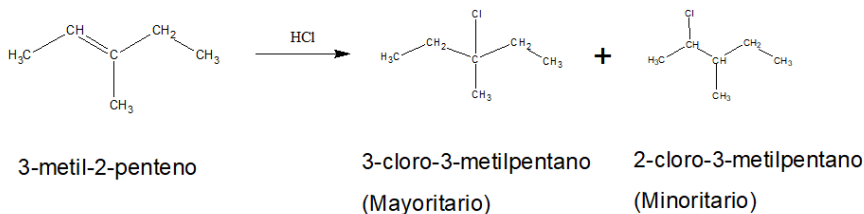
- b) La reacción es una redox de una cetona a un alcohol secundario



- c) La reacción es una condensación (esterificación)



d) La reacción es una adición según la regla de Markovnikov



**B.3 Una disolución saturada de hidróxido de calcio presenta una solubilidad de 0,96 g·L<sup>-1</sup>**

- Formule el equilibrio de solubilidad, indicando el estado de cada especie
- Calcule el producto de solubilidad de hidróxido de calcio
- Calcule el pH de la disolución
- ¿Cómo afecta a la solubilidad del hidróxido de calcio un aumento de pH?

Datos. Masas atómicas: H = 1; O = 16; Ca = 40,1

**Respuesta**

- $\text{Ca(OH)}_2 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{OH}^- (\text{aq})$
- Sabiendo que  $K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = (s) \cdot (2s)^2 = 4s^3$

	Ca(OH) <sub>2</sub>	⇌	Ca <sup>2+</sup>	+	OH <sup>-</sup>
Inicialmente					
Reacciona	No interviene				
Se forma			s		2s
Equilibrio			s		2s

Sabiendo que s debe estar en unidades de molaridad.

$$s = \frac{0,96 \text{ g}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{74 \text{ g}} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ M} \text{ por lo que } K_{ps} = 4(0,013)^3 = 8,8 \cdot 10^{-6}$$

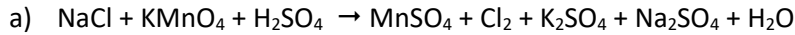
- Calculamos el pOH = -log(OH<sup>-</sup>) = -log(2s) = -log(0,026) = 1,58, es decir pH = 12,42
- Al aumentar el pH (hacerlo más básico) introducimos OH<sup>-</sup>. Para no alterar el equilibrio la reacción se desplaza hacia la izquierda gastando OH<sup>-</sup> (Principio de Le Châtelier)

**B.4 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.**

- Ajuste por el método del ión-electrón las semirreacciones de oxidación y reducción que tienen lugar, e indique la especie que actúa como oxidante y la que actúa como reductora
- Ajuste las reacciones iónica y molecular global.
- Calcule la masa, en kg, de cloruro de sodio necesaria para obtener 1m<sup>3</sup> de cloro, medido a 750 mm Hg y 30°C, sabiendo que el rendimiento de la reacción es del 80 %

Datos. Masas atómicas: Na = 23; Cl = 35; R = 0,082 atm·L·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>

**Respuesta**



Tipo de reacción	Semireacciones								Celda		
Reducción	$5e^-$	+	$8H^+$	+	$MnO_4^-$	$\rightarrow$	$Mn^{2+}$	+	$4 H_2O$	(x2)	Cátodo
Oxidación					$2 Cl^-$	$\rightarrow$	$Cl_2$	+	$2e^-$	(x5)	Ánodo
Reacción iónica	$16 H^+$	+	$2 MnO_4^-$	+	$10 Cl^-$	$\rightarrow$	$2 Mn^{2+}$	+	$8 H_2O$	$5 Cl_2$	
Reacción molecular	$10 NaCl + 2 KMnO_4 + 8 H_2SO_4 \rightarrow 2 MnSO_4 + 5 Cl_2 + K_2SO_4 + 5 Na_2SO_4 + 8 H_2O$										

- b) La especie reductora será el NaCl, el oxidante por lo tanto es  $\text{KMnO}_4$   
c) En primer lugar, cambiamos a las unidades adecuadas los datos del problema

Unidades del problema	$1 m^3$	750 mmHg	$30^\circ C$
Unidades del SI	1000 L	0,987 atm	303 K

$$n(\text{Cl}_2) = (PV)/(RT) = (0.987 \cdot 1000) / (0.082 \cdot 303) = 39.72 \text{ moles de cloro}$$

Según la estequiometría, necesitamos el doble de moles de NaCl, por lo tanto, son necesarios 79.44 moles. Según el rendimiento, requerimos de  $n(\text{Cl}_2) = 79.44 \cdot (100/80) = 99.3$  moles NaCl

$$g(\text{NaCl}) = 99.3 \cdot 58.5 = 5809.05 \text{ g} = 5.81 \text{ kg de NaCl}$$

**B.5 Se tiene una disolución de ácido periódico 0,1 M**

- a) Calcule el pH de la disolución  
b) Determine el volumen de disolución del enunciado necesario para preparar 250 mL de disolución de ácido periódico 0,02 M  
c) A 200 mL de la disolución del enunciado se le añaden 125 mL de hidróxido de sodio 0,16 M. Justifique el pH resultante es ácido, básico o neutro.

Dato.  $K_a$  (ácido periódico) =  $2,3 \cdot 10^{-2}$

**Respuesta**

- a) El balance de materia es el siguiente:

	$\text{HIO}_4$	$\rightleftharpoons$	$\text{IO}_4^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
Inicialmente	0,1				
Reacciona	x				
Se forma			x		x
Equilibrio	0,1 - x		x		x

Por lo tanto, sabemos que  $K_a = \frac{[\text{IO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIO}_4]} = \frac{x^2}{0,1-x}$

Si despejamos  $x = 0.038 \text{ M}$  por lo tanto  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log [0.038] = 1.42$

- b)  $V_{\text{madre}} \cdot M_{\text{madre}} = V_{\text{disolución a preparar}} \cdot M_{\text{disolución a preparar}}$

Por lo tanto,  $V_{madre} = \frac{0,25 \cdot 0,02}{0,1} = 0,05L = 50 \text{ mL}$

c) Calculamos los moles que hay de cada especie:

$$n(\text{HIO}_4) = 0.2 \cdot 0.1 = 0.02 \text{ moles}$$

$$n(\text{NaOH}) = 0.125 \cdot 0.16 = 0.02 \text{ moles}$$

Se produce una neutralización en proporción estequiométrica  $\text{HIO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaIO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Ahora debemos razonar si la sal producida tiende a hidrolizarse:  $\text{NaIO}_4 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{IO}_4^-$

De las especies disociadas, el ión peryodato puede sufrir hidrólisis por proceder de un ácido débil:  $\text{IO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HIO}_4 + \text{OH}^-$

Puesto que se producen hidroxilos en la reacción de hidrólisis, el pH será básico.