

**PREGUNTA 1.- Según la reacción:  $\text{HNO}_3 + \text{Mg} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ .**

**a) Escribe las semirreacciones de oxidación y de reducción. Indica cuál es la especie oxidante y cuál la reductora.**

**b) Ajusta las reacciones iónica y molecular por el método del ión-electrón.**

**c) Calcula el potencial de la pila.**

**DATOS:  $E^\circ (\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$ ;  $E^\circ (\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = +0,78 \text{ V}$ .**

Solución:

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

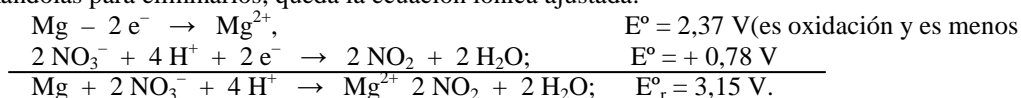
Semirreacción de oxidación:  $\text{Mg} - 2 e^- \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ ,  $E^\circ = 2,37 \text{ V}$  ( $E^\circ$  oxidación)

Semirreacción de reducción:  $\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 1 e^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $E^\circ = +0,78 \text{ V}$

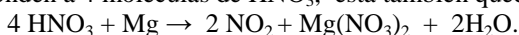
La especie oxidante es la que provoca la oxidación de otra reduciéndose ella. En este caso el oxidante es el  $\text{HNO}_3$ , ácido nítrico.

La especie reductora es la que reduce a otra, oxidándose ella. Es la especie Mg, magnesio.

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



Llevando los coeficientes de la ecuación iónica a la molecular, teniendo presente que los 4  $\text{H}^+$  corresponden a 4 moléculas de  $\text{HNO}_3$ , esta también queda ajustada:



c) El potencial de la pila es el obtenido anteriormente, o el que se obtiene aquí:

$$E_r^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,78 - (-2,37) = 3,15 \text{ V.}$$

$$E_r^\circ = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = 0,78 - (-2,37) = 3,15 \text{ V.}$$

**Resultados: c)  $E_r^\circ = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}} = 0,78 - (-2,37) = 3,15 \text{ V}$ .**

**PREGUNTA 2.- Se prepara una disolución disolviendo 4,0 g de NaOH en 2,0 L de agua.**

**a) Calcula el pH de la disolución.**

**b) Si ahora se le añaden 500 mL de disolución 0,5 M de HCl, ¿cuál es el pH de la disolución resultante?**

**c) Calcula el volumen de disolución 0,1 M de HCl necesario para neutralizar 50,0 mL de la disolución inicial de NaOH.**

**DATOS:  $A_r(\text{Na}) = 23$ ;  $A_r(\text{H}) = 1$ ;  $A_r(\text{O}) = 16$ ;  $A_r(\text{Cl}) = 35,5$ .**

Solución:

a) La base fuerte en disolución se encuentra totalmente ionizada:  $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ ,

siendo su concentración:  $[\text{NaOH}] = \frac{m}{V} = \frac{4,0}{2} = 0,05 \text{ M}$ ; que es la misma que la concentración de iones

hidróxidos,  $[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 0,05 \text{ M}$ , siendo el pOH de la disolución:

$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,015 = 1,3$ , y su  $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,3 = 12,7$ .

b) Se produce una reacción de neutralización, por lo que se necesita conocer cuál es el reactivo limitante, y como en la reacción de neutralización:  $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ , la estequiometría indica que 1 mol de ácido reacciona con 1 mol de base, es decir, es 1 a 1, los moles de cada especies en sus disoluciones son:

$$n(\text{NaOH}) = \frac{\text{gramos}}{Mm} = \frac{4,0 \text{ g}}{40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,1 \text{ mol}; \quad n(\text{HCl}) = M \cdot V = 0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,5 \text{ L} = 0,25 \text{ moles.}$$

Se consumen los 0,1 moles de NaOH con 0,1 moles de HCl, quedando 0,15 moles de HCl por ser el reactivo en exceso, y el NaOH el limitante (se consume en su totalidad), luego, la concentración de iones oxonios en la nueva disolución, teniendo presente que el volumen de la misma es 2,5 L es:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n}{V} = \frac{0,15 \text{ moles}}{2,5 \text{ L}} = 0,06 \text{ M, de donde, } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,06 = 1,22.$$

c) Los moles de base que hay que neutralizar son:  $n(\text{NaOH}) = M \cdot V = 0,05 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$ , y al mantenerse la estequiometría de la reacción de neutralización 1 a 1, se necesita para la conseguir la neutralización completa de la disolución base, una disolución de ácido HCl con los mismos moles que la disolución de base, es decir,  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$ , los cuales han de encontrarse disueltos en el volumen que se busca.

$$2,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles (HCl)} = M \cdot V, \text{ de donde, } V = \frac{n}{M} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles}}{0,1 \text{ M}} = 0,025 \text{ L} = 25 \text{ mL}.$$

**Resultados: a) pH = 12,7; b) pH = 1,22; c) V = 25 mL.**

**PREGUNTA 3.- El alcohol etílico y el ácido acético reaccionan de acuerdo con la ecuación:**

**$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . Si en un recipiente de 1 litro se mezcla 1 mol de etanol y 1 mol de ácido acético se alcanza el equilibrio cuando se han formado 2/3 de moles de  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  y 2/3 de moles de agua.**

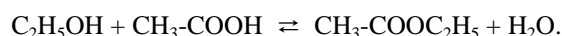
**a) Calcula la constante de equilibrio para la anterior ecuación de reacción.**

**b) La presión total cuando se alcanza el equilibrio a 200 °C.**

**c) La composición del equilibrio al mezclar 1,0 mol de  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  y 1,0 mol de agua.**

Solución:

a) La reacción de esterificación que se produce es:



Los moles iniciales y en el equilibrio de cada una de las especies que intervienen en la reacción

son:	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$+$	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{-COOC}_2\text{H}_5$	$+$	$\text{H}_2\text{O}$
Moles iniciales:	1		1		0		0
Moles en el equilibrio:	$\frac{1}{3}$		$\frac{1}{3}$		$\frac{2}{3}$		$\frac{2}{3}$

$$\text{Los moles totales en el equilibrio son: } n_t = \frac{1}{3} + \frac{1}{3} + \frac{2}{3} + \frac{2}{3} = \frac{6}{3} = 2 \text{ moles.}$$

Por ser el volumen del reactor 1 L, la concentración en el equilibrio de cada especie coincide con su número de moles, es decir,  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = [\text{CH}_3\text{-COOH}] = \frac{1}{3} \text{ M}$ ;  $[\text{CH}_3\text{-COOC}_2\text{H}_5] = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{2}{3} \text{ M}$ .

Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio y operando se obtiene su valor:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\frac{2}{3} \cdot \frac{2}{3}}{\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{3}} = 4.$$

b) La presión total se obtiene despejándola de la ecuación de los gases ideales, sustituyendo

$$\text{valores y operando: } P_t = \frac{n_t \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 473 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 77,57 \text{ atm}.$$

c) Si se mezclan 1 mol de los productos y se designa por x los moles de cada uno de ellos que reaccionan, los moles iniciales y en el equilibrio de cada especie es:

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$+$	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{-COOC}_2\text{H}_5$	$+$	$\text{H}_2\text{O}$
Moles iniciales:	0		0		1		1
Moles en el equilibrio:	x		x		1-x		1-x

Como el volumen del reactor es 1L, la concentración en el equilibrio de cada especie es el valor de sus moles:  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = [\text{CH}_3\text{COOH}] = x \text{ M}$ ;  $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = [\text{H}_2\text{O}] = (1-x) \text{ M}$ .

Luego, llevando estos valores a la constante de equilibrio y operando, se tiene:

$$K_c = 4 = \frac{(1-x)^2}{x^2}, \text{ de donde, } \sqrt{4} = \sqrt{\frac{(1-x)^2}{x^2}}, \text{ luego, } 2 = \frac{1-x}{x} \rightarrow 3 \cdot x = 1 \rightarrow x = 1/3.$$

**Resultado: a)  $K_c = 4$ ; b)  $P_t = 77,57 \text{ atm}$ ; c)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{-COOH} = \frac{1}{3}$ ;  $\text{CH}_3\text{-COOC}_2\text{H}_5 = \text{H}_2\text{O} = \frac{2}{3}$ .**

**PREGUNTA 4.- A partir de los átomos A (Z =19) y B (Z = 35):**

- Escribe sus configuraciones electrónicas, indica el grupo y el periodo al que pertenecen.
- ¿El radio del ión más estable de A es inferior al del ión más estable de B? Justifícalo.
- ¿Qué se entiende por primera energía de ionización de un átomo? ¿Cuál de los átomos A y B tendría mayor energía de ionización?
- Formula el compuesto binario que podrían formar A y B razonando el tipo de enlace que se generaría.

Solución:

a) La configuración electrónica de cada átomo es: A (Z = 19):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ ;  
 B (Z = 35):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2; 3d^{10} 4p^5$ .

El período de cada átomo viene determinado por el valor del número cuántico principal n, que para el átomo A y B es el 4, lo que implica que ambos átomos se encuentran en el 4º período. El grupo lo proporciona el valor del orbital más externo; para el átomo A su grupo es el 1 (4s) y para el B el 17 4p<sup>5</sup>.

Estos átomos son el potasio, K, y el bromo, Br.

b) Los iones más estables son el catión K<sup>+</sup> y el anión Br<sup>-</sup>. El K<sup>+</sup>, se forma al ceder el potasio su electrón más externo, mientras que el Br<sup>-</sup> se produce al aceptar el bromo un electrón en su corteza. Esto y el encontrarse el potasio al principio del 4º período y el bromo al final del mismo período, hace que el radio del catión potasio sea menor que el radio del anión bromuro: K<sup>+</sup> < Br<sup>-</sup>.

c) Es la energía que hay que suministrar a un átomo gaseoso y en su estado fundamental para arrancarle un electrón y transformarlo en catión monovalente. El K tiene una energía de ionización muy pequeña porque al perder el electrón externo adquiere configuración electrónica de gas noble, muy estable. Además, como el radio es mayor que el del Br, el electrón se encuentra menos atraído por el núcleo, por lo que su primera E. I. es menor.

d) El potasio tiende a perder un electrón y el bromo a captar un electrón, y estos iones con cargas opuestas se atraen electrostáticamente formándose el correspondiente compuesto iónico KBr.

**PREGUNTA 7.- a) Justifica, razonadamente, si es verdadera o falsa la siguiente propuesta: Todos los isótopos de un mismo elemento químico tienen el mismo número de neutrones y de protones.**

**b) Completa los huecos de la siguiente tabla correspondientes a átomos neutros • Nota: no rellene aquí esta tabla, conteste en el cuadernillo de respuestas**

<b>SIMBOLO</b>	<sup>39</sup> <sub>19</sub> K	<sup>14</sup> <sub>7</sub> N		
<b>PROTONES</b>			<b>15</b>	
<b>NEUTRONES</b>				<b>8</b>
<b>ELECTRONES</b>				<b>6</b>
<b>Nº MÁSIKO</b>			<b>31</b>	

Solución:

a) Los isótopos son átomos de un mismo elemento y por lo tanto tienen el mismo número de protones, Z, y electrones, diferenciándose en el número de neutrones. La afirmación es falsa.

<b>SIMBOLO</b>	<sup>39</sup> <sub>19</sub> K	<sup>14</sup> <sub>7</sub> N		
<b>PROTONES</b>			15 P	
<b>NEUTRONES</b>				8
<b>ELECTRONES</b>				6 C
<b>Nº MÁSIKO</b>			31 P	

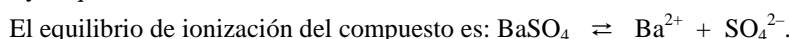
**PREGUNTA 8.- Se mezclan 10 mL de BaCl<sub>2</sub> 0,1 M con 40 ml de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M.**

- ¿Precipitará BaSO<sub>4</sub>?
- Escribe el equilibrio de solubilidad del BaSO<sub>4</sub>.

**DATO: K<sub>ps</sub> (BaSO<sub>4</sub>) = 1,1 · 10<sup>-10</sup>.**

Solución:

a) El compuesto poco soluble que se forma en la reacción de la mezcla de las disoluciones es el  $\text{BaSO}_4$ , cuyo equilibrio de ionización es:



Para determinar la concentración de cada especie iónica se necesitan conocer sus moles, y el volumen total de la disolución mezcla, pues de ella depende la concentración de las especie en el equilibrio.

$$n(\text{Ba}^{2+}) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,010 \text{ L} = 0,001 \text{ moles, a los que corresponden la concentración: } [\text{Ba}^{2+}] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,001 \text{ moles}}{0,05 \text{ L}} = 0,02 \text{ M.}$$

$$n'(\text{SO}_4^{2-}) = M' \cdot V' = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,040 \text{ L} = 0,004 \text{ moles, a los que corresponden la concentración: } [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,004 \text{ moles}}{0,05 \text{ L}} = 0,08 \text{ M.}$$

El valor del producto iónico Q determina si hay o no precipitación:

$Q = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 0,02 \text{ M} \cdot 0,08 \text{ M} = 0,0016 \text{ M}$ , que al ser muy superior a  $K_{ps} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ , pone de manifiesto que se produce precipitación.

b) El equilibrio de solubilidad es:  $\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ .

**Resultado:** a) Precipita el  $\text{BaSO}_4$ , b)  $\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ .

**PREGUNTA 9.- a) Justifica, en términos del enlace químico, por qué el  $\text{H}_2\text{O}$  es un líquido a presión y temperatura ambiente mientras que el  $\text{H}_2\text{S}$  es un gas en las mismas condiciones.**

**b) Razona que tienen en común los siguientes átomos e iones:  $\text{Cl}^-$ , Ar y  $\text{K}^+$**

**DATOS: Z (Cl) =17; Z (Ar) = 18; Z (K) = 19**

Solución:

**a) La razón por la que el agua es líquida a 25 °C y 1 atm de presión se encuentra en los enlaces por puente de hidrógeno que forman las moléculas de agua entre sí. Estos enlaces se deben a la unión del hidrógeno con un átomo muy electronegativo y de pequeño volumen como es el oxígeno. En el  $\text{H}_2\text{S}$  estos enlaces no se dan y las moléculas se unen por débiles fuerzas de Van der Waals siendo, por ello, una sustancia gaseosa y no líquida.**

**(aclarar la atracción molecular por los dipolos-dipolos moleculares).**

a) Las dos sustancias. Se caracterizan por que las fuerzas interpolares fuerzas de Van der Waals dependen del volumen de sus moléculas por lo que el  $\text{H}_2\text{S}$  debería tener unas fuerzas más intensas y por lo tanto sus puntos de fusión y ebullición deberían ser mayores que los del agua.

Sin embargo esto no es así. El agua tiene puntos de fusión y ebullición mayores. La explicación se encuentra en que en el agua los hidrógenos están unidos a un átomo muy pequeño y muy electronegativo (oxígeno) que polariza tanto los enlaces que hacen que aparezcan fuerzas adicionales entre las partes positivas (hidrógeno) y las partes negativas (oxígeno) de distintas moléculas. Esto provoca un considerable aumento de los puntos de fusión y ebullición.

b) Las tres especies químicas son isoelectrónicas. Todas tienen 18 electrones. El cloro tiene 17, pero al captar un electrón alcanza 18. El Ar tiene 18; El K tiene 19, pero al perder un electrón se queda con 18.