CASTILLA-MANCHA

Pregunta 1.- En un recipiente cerrado de 400 mL, se añaden 1,280 gramos de bromo (Br₂) y 2,032 gramos de yodo (I_2) . Se eleva la temperatura a 150 °C y se alcanza el siguiente equilibrio:

 $Br_2(g) + I_2(g) \leftrightarrow 2 BrI(g)$. En estas condiciones el valor de K_c es 280.

- a) Calcula el valor del grado de disociación (expresado en %)
- b) Calcula el valor de K_p para este equilibrio a 150 °C.
- c) Calcula los gramos de yodo en el equilibrio.

Datos: Masas atómicas (u): Br = 80, I = 127; R = 0.082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹

Solución:

a) Los moles de bromo y yodo introducidos en el reactor son:

n (Br₂) =
$$\frac{g}{g \cdot mol^{-1}} = \frac{1,28 g}{160 g \cdot mol^{-1}} = 0,008 \text{ moles};$$

$$\mathbf{n'(I_2)} = \frac{g}{g \cdot mol^{-1}} = \frac{2,032 g}{254 g \cdot mol^{-1}} = 0,008 \text{ moles, siendo sus concentraciones:}$$

$$[Br_2] = [I_2] = \frac{moles}{volumen} = \frac{0,008 \, moles}{0,4 \, L} = 0,002 \, M.$$

La concentración de cada especie al inicio y en el equilibrio, siendo α el grado de disociación es:

Concentración inicial:

Concentración en equilibrio: $0.002 \cdot (1 - \alpha) \quad 0.002 \cdot (1 - \alpha) \quad 2 \cdot 0.002\alpha$

Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio y operando se obtiene el valor del

grado de disociación:
$$K_c = \frac{\left[BrI\right]^2}{\left[Br\right]\cdot\left[I_2\right]} = \frac{\left(0{,}004\alpha\right)^2}{\left[0{,}002(1-\alpha)\right]^2} = 280$$
, y realizando la raíz cuadrada a ambos

miembros queda: $16,73 = \frac{0,004\alpha}{0,002 \cdot (1-\alpha)}$, de donde, $0,0335 - 0,0335\alpha = 0,004$, por lo que el valor de α

es:
$$0.0335 = 0.0375\alpha$$
 \Rightarrow $\alpha = \frac{0.0335}{0.0375} = 0.89 = 89 \%.$

- b) De la relación entre las constantes de equilibrio K_p y K_c se determina el valor de la constante que se busca: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, siendo Δn la diferencia entre los moles gaseosos de los productos y reactivos, y en este caso $\Delta n = 2 - 2 = 0$, por lo que al ser $(R \cdot T)^{\Delta n} = (R \cdot T)^0 = 1$, las constantes de equilibrio tienen el mismo valor, es decir, $K_p = K_c = 280$.
- c) Los moles de yodo en el equilibrio son $0.002 \cdot (1 0.89) = 0.002 \cdot 0.11 = 0.00022$ moles, a los que corresponden la masa 0.00022 moles $\cdot 254 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.056 \text{ g}$.

 Resultado: a) $\alpha = 89 \%$; b) $K_p = 280$; c) 0.056 g I_2 .

Resultado: a)
$$\alpha = 89 \%$$
; b) $K_p = 280$; c) 0,056 g I_2

- Pregunta 2.- Sabiendo que los potenciales de reducción del cobre y de la plata en condiciones estándar son: $E^{0}(Cu^{2+}/Cu) = 0,35 \text{ V y } E^{0}(Ag^{+}/Ag) = 0,8 \text{ V}$:
- a) Calcula el potencial estándar de la pila que podría formarse con ellos. Indica razonadamente cuál sería el ánodo y cuál el cátodo.
- b) Atendiendo a la reacción global, contesta razonadamente si se disolverá una cuchara de cobre al introducirla en una disolución de AgNO₃.
 - c) Escribe la notación de la pila formada en las condiciones del apartado a).

Solución:

- a) El potencial de la pila que se forma es $E^{o}_{pila} = E^{o}_{cátodo} E^{o}_{ánodo} = E^{o}_{(reducción)} E^{o}_{(oxidación)} = 0,35$ V - (+0.8) V = -0.45 V.
- El ánodo de la pila lo constituye el electrodo donde se produce la oxidación, el de potencial estándar de reducción más negativo o menos positivo, el electrodo de cobre, mientras que el cátodo lo constituye el electrodo de potencial estándar de reducción más positivo o menos negativo, el electrodo de plata.
- b) Para que se disuelva la cuchara de cobre ha de cumplirse que ΔG_r° sea menor que cero, para lo que $\Delta \epsilon^{o} > 0$, es decir, $\epsilon^{o}_{(reducción)} - \epsilon^{o}_{(oxidación)} > 0$, y en estas condiciones se cumple que $\Delta G_{r}^{o} = -nF\Delta \epsilon < 0$.

La introducción de la cuchara de cobre en la disolución de nitrato de plata produciría el siguiente potencial: $\epsilon^{\text{o}}_{\text{(reacción)}} = \epsilon^{\text{o}}_{\text{(oxidación)}} - \epsilon^{\text{o}}_{\text{(reducción)}} = -0.35\ V - (+0.8)\ V = -1.15\ V$, y como $\Delta\epsilon^{\text{o}} < 0$, no se produce reacción espontánea, pues $\Delta G_r^{\text{o}} > 0$, lo que indica que la cuchara de cobre no se disuelve.

c) La notación de la pila es: $-\text{Cu }(s) \mid \text{Cu}^{2+} \text{1 M } (\text{aq}) \mid \mid \text{Ag}^+ \text{1M } (\text{aq}) \mid \text{Ag } (s) + \text{Resultado: a) } \mathbf{E}^{o}_{\text{pila}} = -\textbf{0,45 V; b) \text{ No se disuelve.}}$

Pregunta 3.- Una disolución de cianuro de hidrógeno (HCN) 0,01 M tiene un pH = 5,6. Basándote en la reacción química correspondiente, calcula:

- a) El grado de disociación del HCN.
- b) El valor de la constante de acidez.
- c) La concentración molar de todas las especies químicas presentes en el equilibrio.

Solución:

a) La concentración de iones H_3O^+ y CN^- en el equilibrio de disociación son iguales y de valor: $[H_3O^+] = [CN^-] = 10^{-pH} = 10^{-5.6} = 10^{0.4} \cdot 10^{-6} = 2.5 \cdot 10^{-6} \, M.$

La concentración de $[H_3O^+]$ es el producto de la concentración inicial del ácido por el grado de ionización α , es decir, $[H_3O^+] = C_o \cdot \alpha$, de donde, $2.51 \cdot 10^{-6} = 0.01 \cdot \alpha$, siendo el grado de ionización:

$$\alpha = \frac{2,51 \cdot 10^{-6}}{0.01} = 2,51 \cdot 10^{-4}$$
, que en tanto por ciento es $2,51 \cdot 10^{-4} \cdot 100 = 0,025$ %.

b) La concentración de HCN en el equilibrio es la inicial menos la de $[H_3O^+]$, siendo su valor: [HCN] = 0.01 - 0.00000251 = 0.00999 M. Llevando las concentraciones de las distintas especies a la constante de equilibrio y operando se obtiene el valor de K_a :

$$K_{a} = \frac{\left[H_{3}O^{+}\right] \cdot \left[CN^{-}\right]}{\left[HCN\right]} = \frac{(2.51 \cdot 10^{-6})^{2}}{0.00999} = 6.3 \cdot 10^{-10}.$$

c) La concentración de cada especie en el equilibrio es: [HCN] = 0,00999 M;

$$[H_3O^+] = [CN^-] = 2.51 \cdot 10^{-6} M.$$

Resultado: a) $\alpha = 0.025$ %; b) $K_a = 6.3 \cdot 10^{-10}$; c) [HCN] = 0.0099 M; $[H_3O^+] = [CN^-] = 2.5 \cdot 10^{-6}$ M.

Pregunta 4.- Considera los elementos A, B, C y D, cuyos números atómicos (Z) son 16, 17, 18 y 19, respectivamente. Responde razonadamente a las siguientes cuestiones:

- a) Escribe la configuración electrónica de cada uno de ellos, e indica a qué grupo y período de la Tabla Periódica pertenecen.
- b) Ordena los elementos por orden creciente (de menor a mayor) de la primera energía de ionización.
- c) Escribe una posible combinación de números cuánticos (n, l, m, s) para el electrón diferenciador del elemento con número atómico 19.
- d) Deduce la fórmula molecular del compuesto que se formaría entre los elementos $\bf A$ y $\bf D$, e indica el tipo de enlace que les une.

Solución:

a) Lctrónica de los elementos es: A (Z = 16): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$; B (Z = 17): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$; C (Z = 18): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$; D(Z = 19): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$.

Los elementos A, B y C se encuentran en el mismo período, $\mathbf{n} = 3$, el tercero, y al estar seguidos, se sitúan en los grupos $\mathbf{ns}^2 + \mathbf{10} + \mathbf{np}^x$, 16, 17 y 18, mientras que el elemento D se ubica en el período cuatro, $\mathbf{n} = 4$, grupo uno, $4\mathbf{s}^1$.

- b) Potencial o energía de ionización es la energía que hay que comunicar a un átomo neutro, gaseoso y en su estado electrónico fundamental, para arrancarle un electrón y convertirlo en ión monopositivo en el mismo estado gaseoso y fundamental. En los períodos esta propiedad aumenta al avanzar en él debido a que el electrón más externos, por situarse en el mismo nivel energético y aumentar la carga nuclear del átomo, es más fuertemente atraído por el núcleo y se necesita aplicar más cantidad de energía para arrancarlo; mientras que en los grupos disminuye al bajar en ellos debido a que el electrón más externo, al ir situándose en niveles energéticos cada vez más alejado del núcleo, es más débilmente atraído por él y se necesita aplicar menos cantidad de energía para arrancarlo. Luego, el orden creciente de los potenciales de ionización es: D < A < B < C.
 - c) Los números cuánticos pertenecientes al electrón diferenciador del elemento D son: (4, 0, 0, +

- d) El elemento A es un no metal, un anfígeno, y el elemento D es un metal, un alcalino, por lo que el enlace que se produce entre estos elementos es el iónico, siendo la fórmula del compuesto D_2A .
- Pregunta 5.- Sean las siguientes moléculas: 1) CH₄; 2) H₂S; 3) BCl₃; 4) Cl₂.
 - a) Representa las estructuras de Lewis de las cuatro moléculas.
- b) Indica cuál será la geometría de las moléculas de CH₄ y BCl₃, según la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV).
 - c) Razona cuál es la hibridación del carbono en la molécula de CH₄.
 - d) Indica si alguna de las cuatro moléculas presenta polaridad y justifica la respuesta.

Datos: Números atómicos: C: Z=6; H: Z=1; S: Z=16; B: Z=5; Cl: Z= 17.

Solución:

a) La configuración electrónica del último nivel en los átomos de silicio, boro, carbono, cloro e hidrógeno son: $S \to 3s^2 \ 3p^4; \ B \to 2s^2 \ 2p^1; \ C \to 2s^2 \ 2p^2; \ Cl \to 3s^2 \ 3p^5; \ H \to 1s^1.$

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 \mathbf{n} , los electrones de valencia \mathbf{v} , los electrones de enlace o compartidos \mathbf{c} y los electrones solitarios o no compartidos \mathbf{s} .

Para la molécula de H₂S:

 $\mathbf{n} = 12$ electrones (4 de los dos H y 8 del S); $\mathbf{v} = 8$ electrones (2 de los dos H y 6 del S);

 $\mathbf{c} = \mathbf{n} - \mathbf{v} = 12 - 8 = 4$ electrones, 2 pares; $\mathbf{s} = \mathbf{v} - \mathbf{c} = 8 - 4 = 4$ electrones, 3 pares.

Para la molécula de BCl₃:

 $\mathbf{n} = 30$ electrones (6 del B, y 24 de los Cl); $\mathbf{v} = 24$ electrones (21 de los tres Cl y 3 del B);

 $\mathbf{c} = \mathbf{n} - \mathbf{v} = 30 - 24 = 6$ electrones, 3 pares; $\mathbf{s} = \mathbf{v} - \mathbf{c} = 24 - 6 = 18$ electrones, 9 pares libres.

Para la molécula de CH₄:

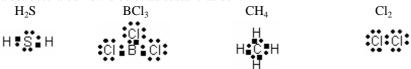
 $\mathbf{n} = 16$ electrones (8 de los 4 H y 8 del C); $\mathbf{v} = 8$ electrones (4 de los 4 H y 4 del C);

 $\mathbf{c} = \mathbf{n} - \mathbf{v} = 16 - 8 = 8$ electrones, 4 pares; $\mathbf{s} = \mathbf{v} - \mathbf{c} = 8 - 8 = 0$ electrones.

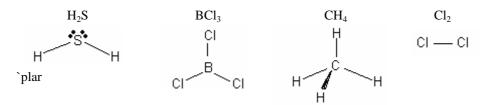
Para la molécula de Cl₂:

 $\mathbf{n} = 16$ electrones (2 Cl); $\mathbf{v} = 14$ electrones (2 Cl); $\mathbf{c} = \mathbf{n} - \mathbf{v} = 16 - 14 = 2$ electrones, 1 par; $\mathbf{s} = \mathbf{v} - \mathbf{c} = 14 - 2 = 12$ electrones, pares.

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



b) 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 ninguna de las moléculas pares de electrones libres, la geometría de cada una de ellas es:



La molécula H_2S presenta una geometría angular por ser esta la orientación, con menos repulsión electrostática, entre los pares de electrones libres y enlazantes de la molécula; la BCl_3 presenta una geometría plana triangular, la CH_4 la presenta tetraédrica regular y la Cl_2 es lineal.

- c) En la molécula CH₄ el átomo de carbono promociona uno de sus electrones 2s al único orbital 2p vacío que le queda, adquiriendo covalencia 4, y por combinación lineal entre ellos adquiere hibridación sp³, uniéndose con estos 4 orbitales híbridos a los cuatro átomos de hidrógeno.
- d) La polaridad de una molécula depende de la polaridad de sus enlaces y tiene influencia la geometría de la molécula. Si la geometría de la molécula permite que la suma de los momentos dipolares de los enlaces sea mayor de cero (momento dipolar resultante) la molécula es polar, y si es cero es apolar. Hay veces en que la geometría de la molécula es la que impide que el momento dipolar resultante sea \neq de cero aunque los enlaces sean polares, siendo por ello la molécula apolar.

Solo la molécula H₂S presenta momento dipolar resultante mayor que cero y es por ello polar.

La diferencia de electronegatividad entre el cloro y el boro hace que el enlace Cl – B esté polarizado (vector dirigido hacia el átomo de cloro), y es la geometría de la molécula la que hace que esta sea apolar. En la molécula de metano, los enlaces C – H, son apolares por presentar ambos átomos igual electronegatividad, lo que hace que la molécula sea apolar. La molécula de cloro, al ser los átomos iguales, el enlace es apolar siendo, por ello, la molécula apolar.

Pregunta 6.- Se ha medido la velocidad para la siguiente reacción química: a $A+b B \rightarrow c C$. Para ello, se han diseñado cuatro experimentos, obteniéndose como resultado la siguiente tabla de valores:

1410140			
Experimento	$[A]_0 (mol \cdot L^{-1})$	$[\mathbf{B}]_0 \ (\mathbf{mol} \cdot \mathbf{L}^{-1})$	$V_0 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
1	0,20	0,20	1,2·10 ⁻⁶
2	0,40	0,20	$2,4\cdot 10^{-6}$
3	0,20	0,60	$3,6\cdot 10^{-6}$
4	0,20	1,20	7,2·10 ⁻⁶

- a) Deduce el orden global de la reacción.
- b) Determina el valor y las unidades de la constante de velocidad.
- c) Razona qué le ocurrirá a la velocidad de la reacción si disminuye la temperatura.
- d) Razona qué le ocurrirá a la velocidad de reacción si se le añade un catalizador positivo.

Solución:

a) El orden total o global de una reacción química es la suma de los órdenes parciales de cada uno de los reactivos que intervienen en la expresión de la velocidad de reacción.

Para determinar el orden del reactivo A se toman las experiencias 1 y 2, observándose que al duplicar la concentración del reactivo A, manteniendo constante la del reactivo B, se duplica la velocidad, según indica la experiencia 2. La velocidad de las experiencias 1 y 2 son: $v_1 = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$; $v_2 = k \cdot [2 \cdot A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$. Sustituyendo valores en cada una de ellas y dividiendo la velocidad 2 entre la velocidad 1, se obtiene el orden de reacción del reactivo A:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k \cdot [2A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}}{k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}} \implies \frac{2.4 \cdot 10^{-6}}{1.2 \cdot 10^{-6}} = \frac{k \cdot 2^{\alpha} \cdot 0.20^{\alpha} \cdot 0.20^{\beta}}{k \cdot 0.20^{\alpha} \cdot 0.20^{\beta}} \implies 2 = 2^{\alpha}, \text{ de donde } \alpha = 1. \text{ El}$$

orden parcial del reactivo A es 1.

Procediendo del mismo modo se determina el orden del reactivo B. En las experiencias 1 y 3 se observa que al triplicar la concentración del reactivo B, se triplica el valor de la velocidad. Dividiendo la velocidad 3 entre la 1, se obtiene el orden de reacción del reactivo B: $v_1 = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$; $v_3 = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [A]^{\alpha} \cdot [A]^{\alpha} \cdot [A]^{\beta}$.

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [3B]^{\beta}}{k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}} \implies \frac{3.6 \cdot 10^{-6}}{1.2 \cdot 10^{-6}} = \frac{k \cdot 0.20^{\alpha} \cdot 3^{\beta} \cdot 0.20^{\beta}}{k \cdot 0.20^{\alpha} \cdot 0.20^{\beta}} \implies 3 = 3^{\beta}, \text{ de donde } \beta = 1.$$

El orden parcial del reactivo B es 1.

- El orden total o global de la reacción es 1 + 1 = 2.
- b) 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:

$$\mathbf{k} = \frac{v}{[A] \cdot [B]} = \frac{1.2 \cdot 10^{-6} \ moles \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}{0.20 \ moles \cdot L^{-1} \cdot 0.20 \ moles \cdot L^{-1}} = 3 \cdot 10^{-5} \ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

- c) De la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{-Ea/RT}$, se deduce que una disminución de la temperatura provoca una disminución del valor de la potencia, el de la constante k y también el de la velocidad de reacción.
- d) La adición de un catalizador positivo disminuye la energía de activación, y según la ecuación de Arrhenius, la potencia incrementa su valor, el de la constante de velocidad k y, en consecuencia el de la velocidad de reacción.

Resultado: a) Orden global = 2; b) $k = 3 \cdot 10^{-5} L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$; c) Disminuye; d) Aumenta.

Pregunta 7.- Completa las siguientes reacciones orgánicas:

- a) CH₃CH₂COOH + CH₃CH₂OH →
- b) $CH_2=CH_2+Br_2 \rightarrow$
- c) $C_4H_{10} + O_2 \rightarrow$
- d) $CH_2=CH_2+H_2O\ H_2SO_4 \rightarrow$

Solución:

- a) $CH_3CH_2COOH + CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2COOCH_2CH_3 + H_2O$.
- b) $CH_2=CH_2+Br_2 \rightarrow CH_2Br-CH_2Br$.

c)
$$C_4H_{10} + \frac{13}{2}O_2 \rightarrow 4 CO_2 + 5 H_2O$$

d) $CH_2=CH_2 + H_2O (H_2SO_4) \rightarrow CH_3-CH_2OH$.

Pregunta 8.- Para un átomo en su estado fundamental, razona la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

- a) El número máximo de electrones con número cuántico n = 3 es 6.
- b) En un orbital 2p solo puede haber 2 electrones.
- c) Si en los orbitales 3d se sitúan 6 electrones, no habrá ninguno desapareado.
- d) Para un orbital 4d, n = 4 y l = 2.

Solución:

- a) Si n = 3, una posible configuración electrónica estable es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, lo que pone de manifiesto que la propuesta es falsa.
- b) En un orbital 2p puede haber desde 1 hasta 6 electrones, por lo que la propuesta que se expone es falsa.
- c) Existen en un átomo 5 orbitales 3d, por lo que al situarse 6 electrones en ellos, solo uno de los orbitales 3d se encontrará completo con 2 electrones, mientras que los cuatro restantes se encontrará uno en cada orbital 3d y por tanto, los electrones están desapareados. Luego, la propuesta es falsa.
- d) El número cuántico l toma los valores desde 0 hasta n-1, por lo que si n=4, l toma el valor 4-1=3, por lo que la propuesta es falsa.

Pregunta 9.- Explica los siguientes hechos:

- a) El LiBr funde a 552 °C, sin embargo, el cloro (Cl₂) es un gas a 25 °C.
- b) El grafito no conduce la electricidad, mientras que el cobre (Cu) si la conduce.

Solución:

a) Debido al enlace que unen sus átomos, el punto de fusión de las sustancias puede ser poco o muy elevado.

El bromuro de litio (compuesto iónico) presenta intensas fuerzas atractivas (energía reticular) que mantienen los iones en la red, por lo que su punto de fusión es muy elevado.

En el cloro, al estar las moléculas unidas por débiles fuerzas dipolares (de Van der Waals), su punto de fusión es tan bajo que la sustancia es gaseosa.

b) El cobre presenta bandas de valencia llenas de electrones, solapadas con bandas vacías, por lo que al aplicarle un campo magnético, los electrones de los orbitales llenos se desplacen hacia los orbitales vacíos, y este desplazamiento es lo que constituye la corriente eléctrica.

El grafito no es conductor de la electricidad por carecer de electrones móviles en su molécula, pues los existentes están fijos formando enlace covalente, o en sus orbitales atómicos.

Pregunta 10.- Dadas las siguientes especies químicas: CH₃COOH, HCO₃-, NH₃ y HNO₃, justifica, según la teoría de Brönsted-Lowry:

- a) Cuáles pueden actuar sólo como ácidos y cuáles sólo como bases.
- b) Cuáles pueden actuar como ácidos y como bases (anfótero).

Solución:

- a) Solo pueden actuar como ácido las especies CH₃COOH y HNO₃, pues pueden ceder un protón a otra especie, una base, mientras que solo pueden actuar como base la especie NH₃, que puede aceptar un protón de un ácido.
- b) La especie que puede actuar como ácido y como base es el HCO₃-, que tiene capacidad para ceder el protón que tiene y actuar como ácido, y también para aceptar un protón y actuar como base.