

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Considera los elementos de números atómicos 9 y 11.

- Identifícalos con nombre y símbolo, y escribe sus configuraciones electrónicas.
- Justifica cuál tiene mayor el segundo potencial de ionización.
- Justifica cuál es el más electronegativo.
- Justifica que tipo de enlace presentaría el compuesto formado por estos dos elementos.

Solución:

- La configuración electrónica de un átomo de cada elemento es:
 $Z = 9: 1s^2 2s^2 2p^5$; es el elemento flúor, F; $Z = 11: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; es el elemento sodio, Na.
- El catión sodio, Na^+ posee la configuración electrónica estable del gas noble anterior, por lo que, arrancar un nuevo electrón de su corteza implica la aplicación de un aporte de energía muy superior que el que se necesita para arrancar un segundo electrón al del catión F^+ .
- La electronegatividad es la tendencia de los átomos de un elemento, de atraer hacia sí los electrones del enlace que lo une a otro átomo de otro elemento. Es una propiedad que crece con el carácter no metálico de los elementos, es decir, al avanzar hacia la derecha en un período. Luego, es el F el elemento más electronegativo.
- La unión de estos elementos, un metal y un no metal, se realiza mediante un enlace iónico, es decir, el sodio pierde un electrón para formar el catión y el flúor lo gana para formar el anión, y la fuerza electrostática entre ambos iones es el enlace iónico.

PROBLEMA 1.- El propano es uno de los combustibles fósiles más utilizados.

- Formula y ajusta su reacción de combustión.
- Calcula la entalpía estándar de combustión e indica si el proceso es exotérmico o endotérmico.
- Calcula los litros de dióxido de carbono (CO_2) que se obtienen, medidos a 25 °C y 760 mm Hg, si la energía intercambiada ha sido 5.990 kJ.

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; Energías medias de enlace ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$): $(C - C) = 347$; $(C - H) = 415$; $(O - H) = 460$; $(O = O) = 494$; $(C = O) = 730$.

Solución:

- La reacción de combustión del propano es: $C_3H_8 + 5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O$

- La entalpía estándar de combustión a partir de las entalpías de enlace es:

$$\Delta H_c = \sum a \cdot \Delta H_{\text{enlaces rotos}} - \sum b \cdot \Delta H_{\text{enlaces formados}} = 2 \cdot \Delta H_{C-C} + 8 \cdot \Delta H_{C-H} + 5 \cdot \Delta H_{O=O} - 6 \cdot \Delta H_{C=O} + 8 \cdot \Delta H_{O-H} = \\ = 2 \times 347 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 8 \times 415 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 5 \times 494 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 6 \times 730 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 8 \times 460 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = -1576 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \text{ El signo menos indica que la energía es desprendida, lo que pone de manifiesto que el proceso es exotérmico.}$$

- A partir de la energía intercambiada se determinan los moles de propano que se quema, de ellos los de CO_2 que se obtienen, y de la ecuación de estado de los gases ideales, despejando el volumen, se los litros que se desprenden.

$$\text{Los moles de } C_3H_8 \text{ quemados son: } n(C_3H_8) = \frac{\text{calor desprendido}}{\text{entalpía combustión}} = \frac{5.990 \text{ kJ}}{1.576 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3,80 \text{ moles, y los}$$

que se obtienen de CO_2 , según la estequiometría de la reacción son:

$$n(CO_2) = 3,80 \text{ moles } C_3H_8 \cdot \frac{3 \text{ moles } CO_2}{1 \text{ mol } C_3H_8} = 3 \times 3,80 = 11,4 \text{ moles.}$$

El volumen que ocupan estos moles son:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{11,4 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 278,57 \text{ L.}$$

Resultado: b) $\Delta H_c = -1576 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; c) $V = 278,57 \text{ L}$.

PROBLEMA 2.- El valor de la constante de equilibrio K_c para la reacción:

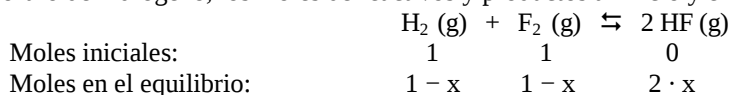
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HF}(\text{g})$, es $6,6 \cdot 10^{-4}$ a 25°C . Si en un recipiente de 10 L se introduce un mol de H_2 y un mol de F_2 , y se mantiene a 25°C hasta alcanzar el equilibrio, calcula:

- Los moles de H_2 que quedan sin reaccionar una vez que se ha alcanzado el equilibrio.
- La presión parcial de cada uno de los componentes en el equilibrio.
- El valor de K_p a 25°C .

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

Solución:

a) Llamando “x” a los moles de hidrógeno y de flúor que reaccionan para producir $2 \cdot “x”$ moles de fluoruro de hidrógeno, los moles de reactivos y productos al inicio y en el equilibrio son:



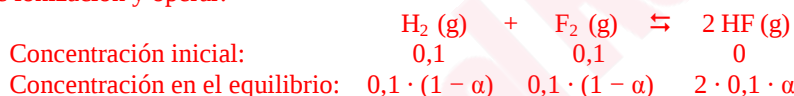
La concentración de cada especie en el equilibrio es:

$$[\text{H}_2] = [\text{F}_2] = \frac{1-x}{10} \text{ M}; \quad [\text{HF}] = \frac{2 \cdot x}{10} \text{ M}; \text{ llevando estos valores a la constante de equilibrio } K_c$$

$$\text{y operando se obtiene el valor de “x”}: K_c = \frac{[\text{HF}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{F}_2]} \Rightarrow 6,6 \cdot 10^{-4} = \frac{\frac{(2 \cdot x)^2}{10^2}}{\frac{1-x}{10} \cdot \frac{1-x}{10}} = \frac{4 \cdot x^2}{1+x^2-2 \cdot x} \Rightarrow$$

$\Rightarrow 3,99 \cdot x^2 + 1,32 \cdot 10^{-3} \cdot x - 6,6 \cdot 10^{-4} = 0$, que resuelta para “x” el valor real: $x_1 = 0,0127$ moles, por lo que, los moles de hidrógeno sin reaccionar en el equilibrio son $1 - 0,0127 = 0,9873$ moles.

También puede resolverse considerando la concentración inicial de H_2 y $\text{F}_2 = 0,1 \text{ M}$, llamar α al grado de ionización y operar.



Llevando estos valores a la constante de equilibrio y operando, sale para α el valor 0,0127, y de aquí se determinan los moles de H_2 sin reaccionar.

b) Los moles de cada especie son 0,9873 de H_2 y F_2 , y 0,0254 moles de HF, y despejando la presión en la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo valores para cada uno de los gases y operando, se obtiene la presión parcial de cada gas.

$$P_p(\text{H}_2) = P_p(\text{F}_2) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,9873 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 2,41 \text{ atm};$$

$$P_p(\text{HF}) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,0254 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 0,062 \text{ atm}.$$

c) De la relación entre las constantes de equilibrio K_c y K_p se obtiene el valor de esta:

Aplicando la expresión de la constante de equilibrio K_p con los valores de las presiones parciales del apartado anterior, también se determina el valor de K_p .

Resultado: a) 0,9873 moles; b) $P_p(\text{H}_2) = P_p(\text{F}_2) = 2,41 \text{ atm}$; c) $K_p = 6,6 \cdot 10^{-4}$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 3.- Formula las reacciones orgánicas de los siguientes apartados, indicando el tipo de reacción:

- Formación de 1-buteno a partir de 1-butanol.
- Obtención de propanoato de metilo a partir de ácido propanoico y metanol.
- Obtención de propano a partir de propino.
- Obtención de metanol a partir de clorometano.

Solución:

- a) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$; eliminación.
 b) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$; esterificación.
 c) $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_3 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$; adición.
 d) $\text{CH}_3 - \text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{OH} + \text{NaCl}$; sustitución.

PROBLEMA 1.- El sulfuro de cobre (II) reacciona con ácido nítrico, en un proceso en el que se obtiene azufre sólido, monóxido de nitrógeno, nitrato de cobre (II) y agua.

- a) Formula y ajusta las semirreacciones de oxidación y reducción, indicando cuáles son los reactivos oxidante y reductor.
 b) Formula y ajusta la reacción molecular global.
 c) Calcula la molaridad de una disolución de ácido nítrico del 65 % de riqueza en peso y densidad $1,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.
 d) Calcula qué masa de sulfuro de cobre (II) se necesitará para que reaccione completamente con 90 mL de la disolución de ácido nítrico del apartado anterior.

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{S}) = 32 \text{ u}$; $A_r(\text{Cu}) = 63,5 \text{ u}$.

Solución:

a) La reacción que se produce es: $\text{CuS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{NO} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Las semirreacciones de oxido-reducción son:

Semirreacción oxidación: $\text{S}^{2-} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{S}$;

Semirreacción reducción: $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$;

En la semirreacción de oxidación se oxida el anión sulfuro, S^{2-} , que es el reductor, y en la semirreacción de reducción se reduce el anión nitrato, NO_3^- , que es el oxidante.

b) Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3 y la de reducción por 2, para igualar los electrones, y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la reacción iónica global:

$3 \text{S}^{2-} + 2 \text{NO}_3^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{S} + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$, y llevando los coeficientes a la ecuación molecular se tiene esta ajustada: $3 \text{CuS} + 8 \text{HNO}_3 \rightarrow 3 \text{S} + 2 \text{NO} + 3 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$.

c) Para 1 L de disolución, la concentración molar es:

$$1,4 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{65 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3} = 14,44 \text{ M}.$$

d) Los moles de ácido contenidos en los 90 mL de disolución son:

$$n(\text{HNO}_3) = M \cdot V = 14,44 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,090 \text{ L} = 1,3 \text{ moles}$$

Al reaccionar 3 moles de sulfuro de cobre con 8 moles de ácido nítrico, los moles de sulfuro

que se consumen son: $1,3 \text{ moles HNO}_3 \cdot \frac{3 \text{ moles CuS}}{8 \text{ moles HNO}_3} = 0,488 \text{ moles}$, a los que corresponden la masa:

$$0,488 \text{ moles CuS} \cdot \frac{95,5 \text{ g CuS}}{1 \text{ mol CuS}} = 46,6 \text{ g}.$$

Resultado: c) 14,44 M; d) 46,6 g CuS.

PROBLEMA 2.- Una disolución 10^{-2} M de cianuro de hidrógeno (HCN), tiene un pH de 5,6. Calcula:

- a) El grado de disociación del HCN.
 b) La constante de disociación del ácido (K_a).
 c) La constante de basicidad del anión CN^- (K_b).
 d) El pH de la disolución resultante al mezclar 100 mL de esta disolución de HCN con 100 mL de una disolución $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ de hidróxido sódico (NaOH).

Solución:

a) El equilibrio de ionización de la disolución es: $\text{HCN}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) + \text{CN}^-(\text{ac})$.

Siendo α el grado de ionización del ácido, las concentraciones iniciales y en el equilibrio de las distintas especies es:



Concentración en el equilibrio:

$$0,01 \cdot (1 - \alpha) \quad 0,01 \cdot \alpha \quad 0,01 \cdot \alpha.$$

Si el pH de la disolución es 5,6, ello indica que la concentración de iones oxonios es: $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-5,6} = 10^{0,4} \cdot 10^{-6} = 2,51$. Luego, igualando la concentración de iones oxonios deducida del pH con la que aparece en el equilibrio de ionización, se obtiene el valor del grado de ionización del ácido:

$$0,01 \cdot \alpha = 2,51 \cdot 10^{-6} \Rightarrow \alpha = \frac{2,51 \cdot 10^{-6}}{0,01} = 2,51 \cdot 10^{-4}.$$

b) La constante de equilibrio es: $K_c = \frac{[H_3O^+] \cdot [CN^-]}{[HCN]} = \frac{0,01^2 \cdot 2,51^2 \cdot 10^{-8}}{0,01 \cdot (1 - 2,51 \cdot 10^{-4})} = 6,3 \cdot 10^{-10}.$

c) La relación entre la constante de acidez del ácido y la de la de basicidad del anión es:

$$K_a \cdot K_b = K_w, \text{ de donde, } K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{6,3 \cdot 10^{-10}} = 1,59 \cdot 10^{-5}.$$

d) Los moles de ácido cianhídrico e hidróxido sódico que se mezclan son:

$$n(HCN) = M \cdot V = 0,01 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,1 L = 0,001 \text{ moles};$$

$$n(NaOH) = M \cdot V = 0,02 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,1 L = 0,002 \text{ moles}.$$

Quedan sin neutralizar 0,001 moles de NaOH, que por ser una base muy fuerte se encuentra totalmente ionizada y es la responsable de la basicidad de la disolución, pues la hidrólisis del anión cianuro no influye en la basicidad de la disolución.

$$\text{La concentración de la nueva disolución es: } M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,001 \text{ moles}}{0,2 L} = 0,005 M, \text{ y el pH de}$$

$$\text{la disolución es: } pH = 14,0 - pOH = 14,0 - \log 0,005 = 14 - 2,3 = 11,7.$$

Resultado: a) $\alpha = 2,52 \cdot 10^{-4}$; b) $K_c = 6,3 \cdot 10^{-10}$; c) $K_b = 1,59 \cdot 10^{-5}$; d) $pH = 11,7$.