

## Actividades PAU de bloque

- Considera los elementos de números atómicos 4, 11, 17 y 33:
  - a) Escribe su configuración electrónica indicando los electrones de la capa de valencia.
  - b) Indica a qué grupo del sistema periódico pertenece cada elemento y si son metales o no metales.
  - c) ¿Cuál es el elemento más electronegativo y cuál el menos?
  - d) ¿Qué estados de oxidación serán los más frecuentes para cada elemento?

Orientación: para resolver este problema es conveniente que memorices algunas de las partes más interesantes de la tabla periódica. Debes conocer, además, algunos elementos clave como referencia. Recuerda el concepto de electronegatividad y cómo varía a lo largo de la tabla periódica. Deduce los números de oxidación a partir de la estructura electrónica de gas noble que cada uno puede alcanzar en sus combinaciones a fin de estabilizarse.

a) (Z = 4):  $1s^2 2s^2$ 

Electrones de valencia: los dos de la capa segunda.

 $(Z = 11): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 

Electrones de valencia: el de la capa tercera.

(Z = 17):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ 

Electrones de valencia: los siete de la capa tercera.

(Z = 33):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$ 

Electrones de valencia: los cinco de la capa cuarta.

- b) (Z = 4), grupo 2 por tener dos electrones de valencia, metal. (Z = 11), grupo 1, por tener un electrón de valencia, metal.
  - (Z=17), grupo 17, por tener siete electrones de valencia no metal.
  - (Z=33), grupo 15, por tener cinco electrones de valencia tras orbitales tipo d, semimetal.
- c) La electronegatividad aumenta al subir en los grupos y desplazarse a la derecha en el sistema periódico, por lo que el elemento más electronegativo será el (Z=17) y el menos el (Z=11).
- d) Los estados de oxidación más frecuentes son aquellos que permiten alcanzar estructura de gas noble, siempre teniendo en cuenta el carácter metálico o no metálico del elemento. En función de esto, tendremos:

(Z=4), estado de oxidación más frecuente +2.

(Z = 11), estado de oxidación más frecuente +1.

(Z = 17), estado de oxidación más frecuente -1.

(Z = 33), estado de oxidación más frecuente -3.

- 2. Indica razonadamente si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones:
  - a) Dos iones de carga +1 de los isótopos 23 y 24 del sodio (Z = 11) tienen el mismo comportamiento químico.

- b) El ion de carga -2 del isótopo 16 del oxígeno (Z = 8) presenta la misma reactividad que el ion de carga -1 del isótopo 18 del oxígeno.
- c) La masa atómica aproximada del cloro es 35,5, siendo este un valor promedio ponderado entre las masas de los isótopos 35 y 37, de abundancia 75 y 25%, respectivamente.
- d) Los isótopos 16 y 18 del oxígeno se diferencian en el número de electrones que poseen.

Orientación: para los apartados a) y b), recuerda que la reactividad química siempre está relacionada con la estructura electrónica de la última capa. Para los apartados c) y d), recuerda los conceptos de isótopo y masa atómica de un elemento.

- a) Cierta; ambas especies iónicas tienen la misma configuración electrónica, que es la responsable del comportamiento químico.
- b) Falsa; en este caso, ambas especies tienen diferente configuración electrónica (una especie tiene 10 electrones y la otra 9 electrones), por lo que su reactividad química será diferente.
- c) Cierta. La masa atómica de un elemento se considera como la media ponderada de sus isótopos en función de su abundancia relativa en la corteza terrestre:

Masa atómica = 
$$\frac{[A_1 \cdot (\%)_1 + A_2 \cdot (\%)_2 + A_3 \cdot (\%)_3 + ...]}{100}$$

$$Ma(Cl) = \frac{35 \cdot 75 + 37 \cdot 25}{100} = 35,5$$

- d) Falsa; los isótopos de un elemento en estado neutro solo se diferencian en el número de neutrones que poseen.
- 3. A partir del esquema del ciclo de Born-Haber para el fluoruro de sodio, nombra las energías implicadas en los procesos 1, 2 y 3; nombra las energías implicadas en los procesos 4, 5 y 6; justifica si son positivas o negativas las energías implicadas en los procesos 1, 2, 3, 4 y 5 y, en función del tamaño de los iones, justifica si la energía reticular del fluoruro sódico será mayor o menor, en valor absoluto, que la del cloruro de sodio.

*Orientación:* observa el tipo de proceso que tiene lugar en cada paso. Emplea la fórmula para la obtención de la energía reticular.

Proceso 1: calor de sublimación.

Proceso 2: energía de disociación.

Proceso 3: energía de ionización.

Proceso 4: electroafinidad.

Proceso 5: energía reticular.

Proceso 6: calor de reacción.

Las energías de los procesos 1, 2 y 3 son positivas porque es preciso dar energía a un átomo para pasarle al estado de gas, ya que sus moléculas tienen mayor actividad dinámica (proceso 1); también para disociar una molécula estable que al formarse desprendió esa misma energía en forma de energía de enlace (proceso 2); y por último, para quitar el último electrón de un átomo por la atracción coulombiana que experimenta respecto del núcleo (proceso 3).

Las energías de los procesos 4 y 5 son negativas porque se desprende energía cuando se capta un electrón, ya que la atracción nuclear compensa con creces la repulsión electrónica (proceso 4), y también cuando se forma el cristal iónico se desprende la energía reticular precisa para su formación (proceso 5).

La energía reticular viene dada por:

$$U = -\frac{Z_1 Z_2 e^2 N_A A}{d_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

donde  $d_0$  es la distancia internuclear de los átomos que forman el cristal, luego cuanto mayor sea esta menor será en valor absoluto la energía reticular del cristal. Dado que  $d_0$  se obtiene como la suma de los radios de los iones presentes, y como el radio del cloro es mayor porque tiene una capa más de electrones que el flúor, el valor de  $d_o$  para el NaCl será mayor que el del NaF, por lo que  $|U_{NaCl}| < |U_{NaF}|$ .

- 4. Dadas las siguientes moléculas: PH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>OH, BeI<sub>2</sub>:
  - a) Escribe sus estructuras de Lewis.
  - b) Razona si forman o no enlaces de hidrógeno.
  - c) Explica si estas moléculas son polares o apolares.

Orientación: para el apartado a) utiliza las reglas para diseñar las estructuras de Lewis, para b) y c) los conceptos de electronegatividad e hibridación.

- b) Solamente el metanol presenta enlaces de hidrógeno debido a la alta polaridad del enlace 0-H.
- c) PH<sub>3</sub>: molécula piramidal trigonal. Hibridación sp<sup>3</sup>. Molécula asimétrica con un par de electrones no compartidos.

H<sub>2</sub>S: molécula angular. Hibridación sp<sup>3</sup>. Molécula asimétrica con dos pares de electrones no compartidos.

CH<sub>3</sub>OH: molécula tetraédrica. Hibridación sp<sup>3</sup> en el carbono. Molécula asimétrica por la presencia del grupo OH.

BeI<sub>2</sub>: molécula lineal. Hibridación sp.

Basándonos en lo anterior, deducimos que todas son polares excepto BeI<sub>2</sub>, que es la única molécula simétrica, así sus momentos dipolares se anulan.



## ■ Actividades PAU de bloque

- 1. La reacción de hidrogenación del eteno para dar etano es:  $C_2H_4$  (g) +  $H_2$  (g)  $\rightarrow$   $C_2H_6$  (g).
  - a) Calcula, a partir de las entalpías de combustión del eteno y del etano y de la entalpía de formación del agua, la entalpía de la reacción de hidrogenación, haciendo uso de la ley de Hess.
  - b) Calcula la cantidad de calor que acompaña a la reacción de hidrogenación cuando se consumen 11,3 litros de  $\rm H_2$  a 1 atm de presión y 0 °C.

Datos:  $\Delta H^{\circ}$  combustión (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) = -1386,1 kJ/mol;  $\Delta H^{\circ}$  combustión (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) = -1539,9 kJ/mol;  $\Delta H_f^{\circ}$  (H<sub>2</sub>0) = -285,6 kJ/mol; R = 0,082 atm L mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

- a) Las ecuaciones de combustión del eteno y del etano, así como la de formación del agua, se pueden expresar como:
  - (1)  $C_2H_4$  (g) + 3  $O_2$  (g)  $\rightarrow$  2  $CO_2$  (g) + 2  $H_2O$  (l)  $\Delta H_c^0 = -1$  386,1 kJ
  - (2)  $C_2H_6$  (g) + 7/2  $O_2$  (g)  $\rightarrow$  2  $CO_2$  (g) + 3  $H_2O$  (l)  $\Delta H_6^c = -1$  539,9 kJ
  - (3)  $H_2$  (g) + 1/2  $O_2$  (g)  $\rightarrow$   $H_2O$  (l)  $\Delta H_f^0 = -285,6 \text{ kJ}$

Sumando a las ecuaciones (1) y (3), la inversa de la ecuación (2), se obtiene:

$$\begin{array}{l} C_2H_4\ (g)\ +\ 3\ O_2\ (g)\ +\ H_2\ (g)\ +\ 1/2\ O_2\ (g)\ +\ 2\ CO_2\ (g)\ +\\ +\ 3\ H_2O\ (l)\ \to\ 2\ CO_2\ (g)\ +\ 2\ H_2O\ (l)\ +\ H_2O\ (l)\ +\ C_2H_6\ (g)\ +\\ +\ 7/2\ O_2\ (g) \end{array}$$

Que simplificando equivale a:

$$C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$$

que es la ecuación de hidrogenación del eteno.

Utilizando la ley de Hess:

$$\Delta H_{\rm R}^{\rm o} = \Delta H_{\rm I}^{\rm o} + \Delta H_{\rm S}^{\rm o} + (-\Delta H_{\rm S}^{\rm o})$$
 $\Delta H_{\rm R}^{\rm o} = (-1~386,1) + (-285,6) + (1~539,9)$ 
 $\Delta H_{\rm R}^{\rm o} = -131,8~{\rm kJ/mol~etano}$ 

 b) El volumen de hidrógeno que se consume está medido en condiciones normales; por tanto:

$$11.3 \text{ L } (H_2) \cdot \frac{1 \text{ mol } (H_2)}{22.4 \text{ L } (H_2)} \cdot \frac{-131.8 \text{ kJ}}{\text{mol } (H_2)} = -66.49 \text{ kJ}$$

se desprenden en el proceso.

- 2. Las entalpías de combustión del propano y el butano, a 25 °C y 1 atm, son -2 220 kJ/mol y -2 876 kJ/mol, respectivamente.
  - a) Calcula la diferencia de calor desprendido al quemar 10 gramos de cada uno de estos gases.
  - b) Calcula la diferencia de calor desprendido al quemar 10 litros de cada uno de estos gases, medidos a 25 °C y 1 atm.

Datos: masas atómicas: carbono: 12; hidrógeno: 1.

$$R = 0.082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$
.

 a) Las ecuaciones de combustión de ambos hidrocarburos se pueden expresar:

$$C_3H_8$$
 (g) + 5  $O_2$  (g)  $\rightarrow$  3  $CO_2$  (g) + 4  $H_2O$  (l)  $\Delta H_c^0 = -2$  220 kJ/mol propano

$$C_4H_{10}~(g)+6.5~0_2~(g) \rightarrow 4~CO_2~(g)+5~H_2O~(l) \ \Delta H_c^0 = -2~876~kJ/mol~butano$$

A partir de la estequiometría de ambas reacciones:

$$10 \text{ g } C_3H_8 \cdot \frac{1 \text{ mol } C_3H_8}{44 \text{ g } C_3H_8} \cdot \frac{-2220 \text{ kJ}}{\text{mol } C_3H_8} = -504,5 \text{ kJ}$$

se desprenden.

$$10 \text{ g } C_4 H_{10} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_4 H_{10}}{58 \text{ g } C_4 H_{10}} \cdot \frac{-2876 \text{ kJ}}{\text{mol } C_4 H_{10}} = -495,9 \text{ kJ}$$
se desprenden

Por tanto, en la combustión de los 10 g de propano se desprenden 8,6 kJ más que en la combustión de los 10 g de butano.

b) A partir de la ecuación de los gases: pV = nRT:

$$n=rac{pV}{RT}$$
;  $n=rac{1 ext{ atm}\cdot 10 ext{ L}}{0.082 ext{ atm L mol}^{-1} ext{ K}^{-1}\cdot 298 ext{ K}}=0.41 ext{ mol}$ 

de  $C_3H_8$  y 0,41 moles de  $C_4H_{10}$  se queman.

0,41 moles 
$$C_3H_8$$
  $\cdot$   $\frac{-2\ 220\ kJ}{mol\ C_3H_8} = -908,5\ kJ$  se desprenden.

0,41 moles 
$$C_4H_{10}$$
  $\cdot$   $\frac{-2~876~kJ}{mol~C_4H_{10}}=-1~177~kJ$  se desprenden.

Por tanto, en la combustión de los 10 litros de butano se desprenden 268,5 kJ más que en ese mismo volumen de propano.

- 3. Para la reacción:  $A + B \rightarrow C + D$ , la ecuación de la velocidad determinada experimentalmente es, v = k [A] [B]. Responde razonadamente a las siguientes cuestiones:
  - a) ¿Cuál es el orden de la reacción?
  - b) Si el valor de  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$ , ¿la reacción será espontánea?
  - c) ¿Se trata de una reacción exotérmica?
  - d) Si se añade un catalizador, ¿variarán los valores de  $\Delta H$  e  $\Delta G$ ?
  - a) El orden total de reacción será la suma de los órdenes parciales de los reactivos A y B, que según la ecuación cinética son 1+1=2.
  - b) La reacción será espontánea cuando  $\Delta G$  tenga valor negativo:

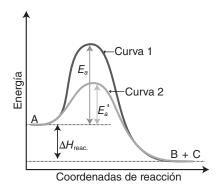
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Como  $\Delta H$  es negativo y  $\Delta S$  es positivo, el término  $T\Delta S$  será negativo siempre; por tanto  $\Delta G$  será también siempre negativo, con lo que la reacción será espontánea.

c) La reacción será exotérmica porque el valor de  $\Delta H$  es negativo.



- d) Si se añade un catalizador, las constantes termodinámicas no variarán, lo que cambia es la energía de activación  $E_a$ , y por tanto la velocidad aumentará porque se alcanza con más facilidad el intermedio de reacción.
- 4. Considerando el diagrama de energía que se muestra, para la reacción: A  $\to$  B + C, contesta razonadamente a las siguientes preguntas:
  - a) ¿Cuál puede ser la causa de la diferencia entre la curva 1 y la 2?
  - b) ¿Para cuál de las dos curvas la reacción transcurre a mayor velocidad?
  - c) ¿Qué les sucederá a las constantes de velocidad de reacción si se aumenta la temperatura?
  - d) ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?



- a) Que se haya introducido en el segundo caso un catalizador que disminuya la  $E_a$  sin cambiar el resto de las variables termodinámicas.
- b) Para la segunda, pues la  $E_a$  es menor y por tanto se conseguirá llegar al estado de transición con más facilidad.
- c) La constante de velocidad aumentará al aumentar la velocidad, pues según la ecuación de Arrhenius k=A e<sup>-Ea/RT</sup>, a mayor T mayor k.

Por otra parte, al aumentar la temperatura aumentará la  $E_c$  de las moléculas, con lo cual tendrán mayor velocidad y el número de choques efectivos será mayor, ello implicará que muchas moléculas adquirirán una energía mayor que la de activación,  $E_{a^*}$  con ello aumentará la velocidad de reacción.

- d) La reacción será exotérmica, pues del diagrama se desprende que  $\Delta H$  será negativo en ambos casos.
- Para la reacción de hidrogenación del eteno (CH<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>), determina:
  - a) La entalpía de reacción a 298 K.
  - b) El cambio de energía de Gibbs de reacción a 298 K.

- c) El cambio de entropía de reacción a 298 K.
- d) El intervalo de temperaturas para el que dicha reacción no es espontánea.

Datos a 298 K	$CH_2 = CH_2$	CH <sub>3</sub> — CH <sub>3</sub>
$\Delta H_{f}^{o}/\mathrm{kJ}\;\mathrm{mol^{-1}}$	52,3	84,7
$\Delta G_{\!f}^{\scriptscriptstyle 0}\!/\mathrm{kJ}\;\mathrm{mol}^{\scriptscriptstyle -1}$	68,1	32,9

- a)  $\Delta H_R^0 = \Sigma \Delta H_f^0$  (productos)  $-\Sigma \Delta H_f^0$  (reactivos)  $= 84.7 52.3 = 32.4 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b)  $\Delta G_R^0 = \Sigma \Delta G_f^0$  (productos)  $-\Sigma \Delta G_f^0$  (reactivos) = 32.9 68.1 = -35.2 kJ mol<sup>-1</sup>
- c) Utilizamos la ecuación  $\Delta G = \Delta H T \Delta S$ , de donde:

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T = (32,4 - (-35,2))/298 = 226,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

d) Para hallar en qué intervalo de temperaturas la reacción no es espontánea, tendremos que calcular en qué intervalo  $\Delta G$  es positiva:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S > 0 \Rightarrow T < \Delta H/\Delta S$$
 (ya que  $\Delta S$  es positiva)  $T < 32~400~{\rm kJ~mol^{-1}/227~J~mol^{-1}~K^{-1}} = 143~{\rm K}~(-130~{\rm ^{o}C})$ 

- 6. a) Ordena razonadamente las siguientes sales de mayor a menor solubilidad en agua: BaSO<sub>4</sub>, ZnS, CaCO<sub>3</sub>, AgCl.
  - *b)* Explica si se formará un precipitado de cloruro de plata al mezclar 100 mL de cloruro de sodio, NaCl,  $2 \cdot 10^{-5}$  M con 100 mL de nitrato de plata, AgNO<sub>3</sub>,  $6 \cdot 10^{-5}$  M.

Datos: productos de solubilidad, 
$$K_{ps}$$
: BaSO<sub>4</sub> = 1,1 · 10<sup>-10</sup>; ZnS = 2,5 · 10<sup>-22</sup>; CaCO<sub>3</sub> = 9 · 10<sup>-9</sup>; AgCl = 1,1 · 10<sup>-10</sup>.

- a) Como todas ellas forman dos iones (uno de cada signo) en disolución acuosa, sus solubilidades guardan proporcionalidad con sus productos de solubilidad, por lo que el orden será:
   Más soluble: CaCO<sub>3</sub> > BaSO<sub>4</sub> = AgCl > ZnS: Menos soluble
- b) Tanto el cloruro de sodio como el nitrato de plata se disocian completamente en disolución acuosa, por lo que las concentraciones iónicas son idénticas a las iniciales (al obtenerse un solo ion de cada signo en la disociación).

Al juntarse cantidades idénticas en volumen de ambas disoluciones, la concentración iónica de cada especie se reduce a la mitad, por lo que tenemos una disolución de concentración  $10^{-5}$  M en ion Cl $^-$  y  $3 \cdot 10^{-5}$  M en ion Ag $^+$ :

[Cl
$$^{-}$$
] [Ag $^{+}$ ] =  $10^{-5} \cdot 3 \cdot 10^{-5} = 3 \cdot 10^{-10} > K_s$ 

Como el producto de concentraciones es mayor que el producto de solubilidad, se produce la precipitación, aunque, al ser un valor tan cercano, habrá unas cantidades ínfimas de precipitado.



## ■ Actividades PAU de bloque

- 1. Dada una disolución acuosa 0,0025 M de ácido fluorhídrico, calcula:
  - a) Las concentraciones en el equilibrio de HF, F- y H+.
  - b) El pH de la disolución y el grado de disociación.

Datos:  $K_a = 6,66 \cdot 10^{-4}$ .

*Orientación:* las concentraciones en el equilibrio del apartado *a*) son: [HF] = 0,0025 -x; [F $^-$ ] = [H $_3$ 0 $^+$ ] = x. Sustituidas en la expresión matemática de  $K_a$ , dan lugar a una ecuación de segundo grado.

$$K_a = \frac{[H_30^+][F^-]}{[HF]} = \frac{x^2}{c - x}$$
$$x^2 = K_a (c - x)$$

como el valor de  $K_a$  es del orden de  $10^{-4}$ , no se puede hacer la aproximación de c-x=c, y es preciso resolver la ecuación de segundo grado:

$$x^2 + 6.64 \cdot 10^{-4}x + 1.66 \cdot 10^{-6} = 0$$

que tiene por solución x = 0.001; por tanto:

$$[F^-] = 0.001 \; mol \; L^{-1}$$

$$[H_30^+] = 0.001 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[HF] = 0.0025 - 0.001 = 0.0015 \text{ mol } L^{-1}$$

b) pH = 
$$-\log [H_30^+] = -\log 0,001 = 3$$
  
 $\alpha = \frac{x}{c} = \frac{0,001}{0,0025} = 0,4$ 

- 2. Una disolución acuosa de ácido acético 0,01 M está ionizada en un 4,2%. Calcula:
  - a) Su constante de ionización.
  - b) ¿Qué concentración de ácido clorhídrico hay que preparar para tener un pH igual al de la disolución problema?

*Orientación:* las concentraciones en el equilibrio son:  $[CH_3COOH] = c (1 - \alpha); [CH_3COO^-] = [H_3O^+] = c \alpha.$ 

a) 
$$[CH_3COOH] = 0.01$$
;  $\alpha = 0.042$ 

$$CH_3C00H + H_2O \rightarrow CH_3C00^- + H_3O^+$$
 [en el equilibrio]  $c(1-\alpha)$   $c\alpha$   $c\alpha$ 

$$K_a = \frac{[H_3 0^+][F^-]}{[HF]} = \frac{(c\alpha)^2}{c(1-\alpha)} = c\frac{\alpha^2}{1-\alpha} =$$

$$= 0.01 \frac{0.042^2}{1-0.042} = 1.84 \cdot 10^{-5}$$

b) Para que el pH sea el mismo, la [H<sub>3</sub>0<sup>+</sup>] tiene que ser igual en las dos disoluciones:

$$[H_30^+]_{equilibrio} = c\alpha = 0.01 \cdot 0.042 = 4.2 \cdot 10^{-5}$$

como el ácido clorhídrico, HCl, es un ácido fuerte, está totalmente disociado:

$$HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$$

Y se cumple que:

$$[\rm H_30^+]_{equilibrio} = [\rm HCl]_{inicial} = 4.2 \cdot 10^{-4} \ moles/L$$

- 3. Se dispone de una disolución acuosa 0,001 M de ácido 2-cloroetanoico cuya constante  $K_a$  es  $1,3 \cdot 10^{-3}$ . Calcula:
  - a) El grado de disociación del ácido.
  - b) El pH de la disolución.

*Orientación:* en el equilibrio [HA] = 
$$c$$
 (1  $- \alpha$ ); [A $^-$ ] = [H $_3$ O $^+$ ] =  $c \alpha$ ;

 a) El ácido cloroetanoico es un ácido monoprótido que para abreviar lo denominamos HA.

$$K_a = \frac{[A^-][H_30^+]}{[HA]} = \frac{c\alpha c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

expresión de la que se puede despejar  $\alpha$ . ¡Atención!, no se puede hacer la aproximación  $1-\alpha=1$ ; hay que resolver la ecuación de segundo grado.

$$\alpha^2+rac{\mathcal{K}_a}{c}\alpha+rac{\mathcal{K}_a}{c}=0$$
 ;  $\alpha^2+$  1,3  $\alpha-$  1,3  $=0$   $\alpha=$  0,66

b) 
$$[H_30^+] = c\alpha = 0.001 \cdot 0.66 = 6.6 \cdot 10^{-4}$$
  
 $pH = -log [H_30^+] = -log 6.6 \cdot 10^{-4} = 3.18$ 

- 4. Una disolución acuosa 0,01 M de un ácido débil HA tiene un grado de disociación de 0,25. Calcula:
  - a) La Ka del ácido.
  - b) El pH de la disolución.
  - c) La  $K_b$  de la base conjugada  $A^-$ .

*Orientación:* en el equilibrio [HA] = c (1  $-\alpha$ ); [A $^-$ ] = [H $_3$ O $^+$ ] = c  $\alpha$ .

$${\it K_a} = {{\rm [A^-]~[H_30^+]} \over {\rm [HA]}} = {{\it c} \alpha^2 \over {1-\alpha}} \cong {\it c} \alpha^2 = 0.01 \cdot 0.25^2 = 0.25 \cdot 10^{-4}$$



b) 
$$[H_30^+] = c\alpha = 0.01 \cdot 0.25 = 2.5 \cdot 10^{-3}$$
  
 $pH = -log [H_30^+] = -log 2.5 \cdot 10^{-3} = 2.60$ 

c) 
$$K_a K_b = K_w = 10^{-14}$$

$$K_b = \frac{10^{-14}}{K_a} = \frac{10^{-14}}{2.5 \cdot 10^{-3}} = 4 \cdot 10^{-12}$$

- 5. Se preparan 500 mL de una disolución que contiene 0,02 moles de un ácido orgánico monoprótido cuyo pH es 5,7. Calcula:
  - a) La constante de disociación del ácido.
  - b) El grado de disociación del ácido en disolución.
  - c) La constante  $K_b$  de la base conjugada.

a) 
$$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$$
 [Equilibrio] 
$$c - x \simeq c \quad x \qquad x$$

Como se trata de un ácido muy débil  $c-x \approx c$ ; c=0.02 moles/0.5 L = 0.04 moles/L.

$$K_a = \frac{\text{[A^-] [H_30^+]}}{\text{[HA]}} = \frac{x^2}{c} = \frac{(1,99 \cdot 10^{-6})^2}{0,04} = 9,9 \cdot 10^{-11}$$

b) 
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{9.9 \cdot 10^{-11}}{0.04}} = 4.97 \cdot 10^{-5}$$

c) 
$$K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14}$$

$$K_b = \frac{10^{-14}}{K_b} = \frac{10^{-14}}{9.9 \cdot 10^{-11}} = 1.01 \cdot 10^{-4}$$

- 6. Se dispone de 250 mL de una disolución que contiene 5 g de ácido bromoacético (bromoetanoico) cuya  $K_a=1,25\cdot 10^{-3}$ . Escribe los equilibrios correspondientes y calcula:
  - a) El grado de disociación.
  - b) Los gramos de hidróxido potásico necesarios para neutralizar completamente el ácido.

Datos: masas atómicas C = 12; O = 16; H = 1; Br = 79.9; K = 39.1.

Orientación: considera que la adición de los gramos de KOH no produce aumento de volumen.

a) Mm BrCH<sub>2</sub> - COOH = 138,9.

A partir de ahora al ácido bromoacético lo denominamos HACBr.

N.° moles HACBr 
$$=$$
 n.° g/Mm  $=$  5 g/138,9 g mol L  $=$   $=$  0,036 mol

[HACBr] = n.º moles HACBr/n.º L disolu. = 0,036 mol/0,25 L = 0.14 mol L $^{-1}$ 

$$HACBr + H_2O \rightarrow ACBr^- + H_3O^+$$

[Equilibrio] 
$$c(1 - \alpha) \simeq c c\alpha$$
  $c\alpha$ 

Como se trata de un ácido muy débil c (1  $- \alpha$ )  $\simeq c$ ;

$$K_a = \frac{[ACBr^-][H_30^+]}{[HACBr]} = \frac{c^2\alpha^2}{c}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{Ka}{c}} = \sqrt{\frac{1,25 \cdot 10^{-3}}{0.14}} = 0,095$$

- b) n.º moles HACBr = n.º moles KOH n.º moles KOH = 0,036 mol n.º q KOH = n.º moles KOH  $\cdot$  MmKOH = 0,036  $\cdot$  56 = 2,01
- 7. Para obtener 3,08 g de un metal M por electrolisis se pasa una corriente de 1,3 A a través de una disolución de MCl<sub>2</sub> durante 2 horas. Calcula:
  - a) La masa atómica del metal.
  - b) Los litros de cloro producidos medidos a 1 atmósfera y 273 K.

Datos: constante de Faraday  $F=96\,500$  C eq $^{-1}$ ; R=0.082 atm L mol $^{-1}$  K $^{-1}$ .

Orientación: de la segunda ley de Faraday:

masa atómica = masa (g) n 
$$F/I$$
  $t = 63,5$  g.

a) A partir de la segunda ley de Faraday:

n.º equivalentes depositados = 
$$\frac{\text{masa (g)}}{\text{Meq (g)}} = \frac{\text{masa (g)}}{\frac{\text{Ma (g)}}{\text{n.º e}^-}} = \frac{I\ t}{F}$$

se puede determinar la masa atómica (Ma):

Masa atómica del metal = Ma (g) = 
$$\frac{\text{masa(g) } n F}{It}$$
 = 
$$= \frac{3,08 \text{ g} \cdot 2 \cdot 96500 \text{ C}}{1,3 \text{ A} \cdot 7200 \text{ s}} = 63,5 \text{ g}$$

b) Se calculan los moles de cloro desprendidos a partir de los moles de metal depositados:

n.º moles de metal depositados = 
$$\frac{\text{masa (g)}}{\text{Ma (g/mol)}}$$
 =  $=\frac{3,08 \text{ g}}{63,5 \text{ g/mol}} = 0,048 \text{ moles}$ 

De la estequiometría del proceso se deduce que:

 $n.^{o}$  moles de  $\text{Cl}_2$  desprendidos en el ánodo  $= n.^{o}$  de moles de metal depositados en el cátodo

n.º de moles Cl<sub>2</sub> desprendidos = 0,048 moles

A partir de la ecuación de estado de los gases se puede calcular el volumen de cloro desprendido:

$$pV = nRT$$
 $V_{\text{Cl}_2} = \frac{\text{n.° moles Cl}_2 R T}{p} = \frac{0,048 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm LK}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{1 \text{ atm}} = 1,07 \text{ L}$ 

## Actividades PAU de bloque

1. Las centrales térmicas (para producir energía eléctrica) son fuentes puntuales de SO<sub>2</sub>, dependiendo la cuantía de las emisiones de dicho gas del tipo de combustible, como se observa en la tabla siguiente:

Combustible	Emisiones de SO2 (planta de 1000 MW)	
Carbón	93 000 kg/h	
Fuel	44 000 kg/h	
Gas	2000 kg/h	

- a) Explica cuál de los tres combustibles contamina más la atmósfera.
- b) ¿Cuál de ellos acidifica menos los suelos cercanos a las centrales?
- c) ¿Se produce en las centrales térmicas algún otro gas con efecto negativo en el medio ambiente?
- d) ¿Por qué se hacen campañas en las ciudades para cambiar las calderas de carbón de la calefacción?

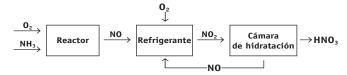
Orientación: para resolverlo debes calcular la cantidad de contaminante que cada combustible emite.

- a) El carbón, porque su emisión de SO<sub>2</sub> es la mayor.
- b) La acidificación del suelo proviene de la transformación del SO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, de modo que el que menos acidifica es el que menos emite SO<sub>2</sub>, es decir el gas.
- c) Se produce dióxido de carbono, que sigue la misma pauta relativa de emisión que el dióxido de azufre en relación con los combustibles de la tabla superior.
- d) Por ser el carbón el mayor contaminante, como se puede ver en la tabla.
- 2. El esquema de obtención industrial del ácido nítrico puede resumirse en las siguientes etapas:

I) 4 NH
$$_3$$
 (g)  $+$  5 O $_2$  (g)  $\rightleftarrows$  4 NO (g)  $+$  6 H $_2$ O (l)  $\Delta H = -903.7$  kJ

II) 2 NO (g) 
$$+$$
 O<sub>2</sub> (g)  $\rightleftharpoons$  2 NO<sub>2</sub> (g)  $\Delta H = -113,36$  kJ

III) 3 NO
$$_2$$
 (g) + H $_2$ O (l)  $\rightarrow$  2 HNO $_3$  (g) + NO (g)



- a) Escribe los números de oxidación del nitrógeno en cada uno de los compuestos. Explica qué tipo de reacción redox se produce en cada una de las etapas del proceso.
- b) ¿Cómo afectaría un aumento de presión y de temperatura en los equilibrios I y II?

*Orientación:* recuerda lo que aprendiste en el capítulo de las reacciones de intercambio de electrones y aplica el principio de Le Chatelier.

a)  $NH_3$ : n.º de oxidación del N es -3. NO: n.º de oxidación del N es +2.

NO: n.º de oxidación del N es +2.

 $HNO_3$ : n.º de oxidación del N es +5.

En la etapa I (4 NH $_3$  + 5  $0_2 \rightleftharpoons$  4 NO + 6 H $_2$ 0), el nitrógeno pasa de número de oxidación -3 a + 2, por lo que se trata de una oxidación.

En la etapa II (2 NO +  $O_2 \rightleftharpoons 2$  NO<sub>2</sub>), el nitrógeno pasa de número de oxidación +2 a +4, por lo que se trata de una oxidación.

En la etapa III (3  $NO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2 HNO_3 + NO$ ), el nitrógeno pasa de número de oxidación +4 a +5, por lo que se trata también de una oxidación.

b) Aplicando el Principio de Le Chatelier, el aumento de la presión desplazará el equilibrio hacia donde haya menor número de moles gaseosos, es decir, hacia los productos en la etapa I y también en la etapa II.

El aumento de temperatura desplazaría a las dos etapas hacia la formación de reactivos, pues en ambas se desprende calor.

- 3. a) Representa e indica la forma geométrica que adoptan los compuestos orgánicos: CH<sub>4</sub>O y CH<sub>2</sub>O.
  - b) Indica el valor aproximado de los ángulos de enlace alrededor del átomo central de carbono en ambas moléculas.

La fórmula CH₄O se corresponde con el metanol (CH₃OH) y la fórmula CH₂O con el metanal (HCHO). Según eso:

- En el CH<sub>3</sub>OH, el carbono tiene hibridación sp³, formando cuatro enlaces sencillos (tres con los hidrógenos y uno con el oxígeno) en las direcciones de los vértices de un tetraedro y, por tanto, con ángulos de enlace interatómico C—H de 109° aproximadamente.
- En el metanal:

el carbono tiene hibridación sp², formando tres enlaces sencillos, coplanarios entre sí y con ángulos interatómicos de 120°, uno con el oxígeno y dos con los dos hidrógenos.

Además, forma un enlace pi (doble enlace) con el oxígeno, por encima y por debajo del plano de los tres enlaces sencillos.

- 4. Completa, razonadamente, las siguientes reacciones y nombra sus reactivos y productos orgánicos.
  - a)  $CH_4 + Cl_2 \rightarrow$
  - b)  $\mathrm{CH_3}\!-\!\mathrm{CH}\!=\!\mathrm{CH_2}+\mathrm{HCl}\to$
  - c)  $CH_3 CHOH CH_3 + [O]$  (oxidación)  $\rightarrow$
  - d)  $CH_3 CHO + H_2$  (reducción)  $\rightarrow$

Las ecuaciones que nos proponen serían:

a) 
$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + CH_2Cl_2 + CH_3 - CH_2Cl + \dots$$
  
metano clorometano + diclorometano + cloroetano + \dots

Es una reacción de sustitución, presumiblemente de carácter radicálico, por lo que se obtendría una mezcla heterogénea de derivados halogenados.



b) 
$$CH_3-CH=CH_2+HCl\rightarrow CH_3-CHCl-CH_3+CH_3-CH_2-CH_2Cl$$
 propeno 2-cloropropano 1-cloropropano

Es una adición electrófila al doble enlace del propeno. Por la regla de Markownikoff, el 2-cloropropano sería mayoritario.

c) 
$$CH_3-CHOH-CH_3+[0] \rightarrow CH_3-CO-CH_3+H_2$$
  
2-propanol propanona

Es una reacción de oxidación, habitualmente catalizada con  $KMnO_4$  o  $K_2Cr_2O_7$ .

d) 
$$CH_3 - CHO + H_2 \rightarrow CH_3 - CH_2OH$$
  
etanal etanol

Es una reacción de reducción catalizada por AlLiH<sub>4</sub>.

5. Un compuesto orgánico contiene carbono, hidrógeno y oxígeno. Por combustión completa de 0,129 g del mismo se obtienen 0,535 g de dióxido de carbono y 0,219 g de vapor de agua. En estado gaseoso, 2,43 g de ese compuesto ocupan un volumen de 1,09 litros a 1 atm de presión y 120 °C. Determina la fórmula empírica y la fórmula molecular del compuesto, y nombra al menos dos compuestos compatibles con la fórmula molecular obtenida.

En la combustión del compuesto orgánico, todo el C se convierte en  $CO_2$  y todo el H en  $H_2O$ .

Por tanto:

$$0.535 \text{ g CO}_2 \cdot \frac{12 \text{ g C}}{44 \text{ g CO}_2} = 0.146 \text{ g de C}$$

$$0.219 \; g \; H_2 0 \cdot \frac{2 \; g \; H}{18 \; g \; H_2 0} = 0.024 \; g \; de \; H$$

De donde se obtiene que la masa de oxígeno es:

$$0.219 - (0.146 + 0.024) = 0.049 \text{ g de } 0$$

Dividiendo entre sus respectivas masas atómicas:

0,146 g C 
$$\cdot \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} = 0,0122 \text{ moles de C}$$

0,024 g H 
$$\cdot$$
  $\frac{1 \text{ mol H}}{1 \text{ g H}} = 0,024 \text{ moles H}$ 

0,049 g 0 
$$\cdot \frac{1 \text{ mol } 0}{16 \text{ q } 0} = 0,003 \text{ moles } 0$$

Dividiendo por el valor más pequeño, 0,003, se obtiene que la fórmula empírica del compuesto es  $C_4H_8O$ , cuya masa es de 72 g/mol.

A partir de la ecuación de Clapeyron:

$$pV = nRT \rightarrow pV = \frac{mRT}{\text{M mol}} \rightarrow \text{M mol} =$$

$$= \frac{mRT}{pV} = \frac{2,43 \text{ g} \cdot 0,082 \text{ atm L/mol K} \cdot 393 \text{ K}}{1 \text{ atm} \cdot 1,09 \text{ L}} = 71,8 \text{ g/mol}$$

En este caso, la masa molecular (71,8) coincide con la masa de la fórmula empírica (72) y por lo tanto, ambas fórmulas serán  $C_4H_8O$ .

Posibles compuestos compatibles con esa fórmula molecular serían:

- 6> Nombra los reactivos, los productos, el tipo de reacción y escribe las reacciones que permiten obtener:
  - a) Acetato de propilo.
  - b) Propanoato de amonio.
  - c) Propano a partir de propino.
  - d) Butanona a partir de un alcohol.

Las reacciones que se utilizan para obtener esos productos son:

a) 
$$CH_3-COOH + OHCH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow$$
  
ácido acético 1-propanol  $\rightarrow CH_3-COO-CH_2-CH_2-CH_3 + H_2O$   
acetato de propilo

Es una reacción de esterificación, que debe desarrollarse en medio ácido.

b) 
$$CH_3-CH_2-COOH+NH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-COONH_4$$
  
ácido propanoico propanoato de amonio

Es una reacción ácido-base con la formación de la correspondiente sal.

c) 
$$CH \equiv C - CH_3 + 2 H_2 \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_3$$

propino

propano

Es una reacción de adición electrófila al triple enlace C≡C. También se suelen utilizar catalizadores metálicos (Cu, Ni,...) para que el proceso sea más rápido.

d) 
$$CH_3-CH_2OH-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-CO-CH_2-CH_3$$
  
2-butanol butanone

Es una reacción de oxidación, en la que se utiliza  $KMnO_4$  o  $K_2Cr_2O_7$  y calor como catalizadores.