

2º bachillerato - QUÍMICA - Septiembre 2007

- 1- Indica, justificando brevemente la respuesta, si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:
- El ión Ba^{2+} tiene configuración de gas noble.
 - El radio del ión I^- es mayor que el del átomo de Yodo.
 - La molécula CO_2 tiene geometría lineal.
 - La molécula CCl_4 es apolar.
- 2- Se desean preparar 200 mL de ácido clorhídrico, HCl 0,4 M a partir de un ácido comercial de 1,18 g/mL de densidad y una riqueza del 36,2 % en peso. Calcula: a) La molaridad del ácido comercial. b) Cuántos mL de ácido comercial se necesitan. c) El pH obtenido al añadir 15 mL de hidróxido sódico 0,15 M a 5 mL de ácido clorhídrico 0,4 M. d) Cuántos mL de hidróxido sódico 0,15 M neutralizan a 5 mL de ácido clorhídrico 0,4 M.
- 3- En la oxidación del agua oxigenada con 0,2 mol de permanganato, realizada en medio ácido a 25 °C y 1 atm de presión, se producen 2 L de O_2 cierta cantidad de Mn^{2+} y agua. a) Escribe la reacción iónica ajustada que tiene lugar. b) Justifica, empleando los potenciales de reducción, si es una reacción espontánea en condiciones estándar y 25 °C c) Determina los gramos de agua oxigenada necesarios para que tenga lugar la reacción. d) Calcula cuántos moles de permanganato se han añadido en exceso.
- 4- A una determinada temperatura, en estado gaseoso, el cloro reacciona con tricloruro de fósforo para formar pentacloruro de fósforo: $\text{Cl}_{2(g)} + \text{PCl}_{3(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{5(g)}$
En un recipiente de dos litros, una mezcla de las tres especies en equilibrio contiene, 132 g de PCl_3 , 56,8 g de Cl_2 y 10,4 g de PCl_5
- Calcula la constante de equilibrio, K, a esta temperatura.
 - Explica si con estos datos se podría calcular la K_p de este equilibrio.
 - Calcula la nueva composición en equilibrio si el volumen se reduce a la mitad.
- 5- Deduce los productos más probables en las reacciones siguientes, formula las sustancias orgánicas que aparecen en ellas e indica el tipo de reacción:
- Ciclohexeno + bromo \rightarrow
 - 2-propanol + permanganato de potasio -- Calor, Medio ácido \rightarrow
 - Cloroetano -- Calor \rightarrow
 - Yodometano + hidróxido de potasio -- Calor \rightarrow

DATOS: Masas atómicas relativas: H = 1,0; O = 16,0; Cl = 35,5; Na = 23,0; P = 31,0.

Entalpías de formación estándar: $\text{CH}_4 = -75 \text{ kJ/mol}$; $\text{CO}_2 = -394 \text{ kJ/mol}$; $\text{H}_2\text{O}_{(g)} = -242 \text{ kJ/mol}$.

$E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$; $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0,68 \text{ V}$.

SOLUCIONES

1 - Indica, justificando brevemente la respuesta, si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:

- El ión Ba^{2+} tiene configuración de gas noble.
- El radio del ión I^- es mayor que el del átomo de I.
- La molécula CO_2 tiene geometría lineal.
- La molécula CCl_4 es apolar.

RESOLUCIÓN

a) El ión Ba^{2+} tiene configuración de gas noble

CIERTA. El átomo de Bario pertenece al grupo 2 de la tabla periódica, y tiene dos electrones en su última capa, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2$ por lo que el ion Ba^{2+} , obtenido al perder el átomo de Ba sus dos electrones más externos, perderá esa última capa completa, quedando con la capa anterior completa y que es la misma configuración que el gas noble anterior (el Xe): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$

b) El radio del ión I^- es mayor que el del átomo de I.

CIERTA La configuración electrónica del Yodo es: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$, mientras que el ion I^- tiene un electrón más que se ubicará en el subnivel 5p, el cual ya contenía 5

electrones, por lo que al entrar uno más en ella, aumentarán las repulsiones electrónicas entre los electrones de la misma capa, mientras que la atracción del núcleo es la misma, por lo que se producirá un aumento en el tamaño de la nube electrónica externa del ion I^- con relación al átomo de yodo.

c) La molécula CO_2 tiene geometría lineal

CIERTA: Las configuraciones electrónicas de los átomos de Carbono y Oxígeno son:

C: $1s^2 2s^2 2p^2$ y O: $1s^2 2s^2 2p^4$ por lo que cada Oxígeno deberá ganar dos electrones y el Carbono 4 electrones para completar su octete; por ello, el diagrama de Lewis para esta molécula

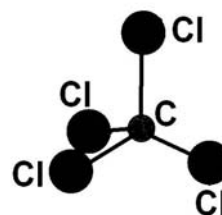


De acuerdo con la teoría de la repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (RPECV), las zonas de alta densidad electrónica que rodean al átomo central de dispondrán lo más alejadas posible, lo cual nos lleva a una configuración lineal de la molécula, con el átomo de Carbono en el centro con un átomo de oxígeno a cada lado.

d) La molécula CCl_4 es apolar.

CIERTA: Las configuraciones electrónicas de los átomos que se enlazan, Carbono y Cloro, son:

C: $1s^2 2s^2 2p^2$ y Cl: $1s^2 2s^2 2p^5$ por lo que cada Cloro deberá ganar un electrón y el Carbono 4 electrones para completar su octete; por ello, el diagrama de Lewis para esta molécula tendrá el átomo de C en el centro de la molécula, con los cuatro átomos de Cloro rodeándole, y situados en posiciones lo más alejadas posible, de acuerdo con la teoría RPECV, por lo que se situarán en los vértices de un tetraedro, con el átomo de Carbono en el centro del mismo.



A pesar de que los cuatro enlaces C-Cl están polarizados, pues el Cloro tiene una electronegatividad superior al C, el conjunto de la molécula es apolar, pues los cuatro momentos dipolares de los cuatro enlaces C-Cl se anularán entre sí por razones de simetría, resultando un conjunto apolar

2 - Se desean preparar 200 mL de ácido clorhídrico, HCl 0,4 M a partir de un ácido comercial de 1,18 g/mL de densidad y una riqueza del 36,2 % en peso.

Calcula: a) La molaridad del ácido comercial.

b) Cuántos mL de ácido comercial se necesitan.

c) El pH obtenido al añadir 15 mL de hidróxido sódico 0,15M a 5 mL de ác. clorhídrico 0,4 M.

d) Cuántos mL de hidróxido sódico 0,15 neutralizan a 5 mL de ácido clorhídrico 0,4 M.

RESOLUCIÓN

a) La molaridad del ácido comercial.

El primero de los cálculos es siempre la determinación del peso molecular del soluto, en este caso del: HCl => $1 + 35,5 = 36,5$

Para completar la tabla, tenemos que tomar una cantidad de partida, que puede ser cualquiera, ya sea cantidad de disolución, soluto o incluso disolvente. En este caso vamos a tomar como referencia 1 litro de disolución, dato que colocaremos en la tabla en la correspondiente casilla

	SOLUTO		DISOLVENTE		DISOLUCIÓN
Masa	427,16 g = 11,70 moles	+	752,84 g	=	1180 g
Volumen	---		752,84 ml		1 litro = 1000 ml

A partir de él, determinamos la masa de la disolución partiendo de la densidad de la misma (1,13 g/ml), que es: $m = v.d = 1000 \cdot 1,18 = 1180 \text{ g}$

De esta cantidad sabemos que el 36,2% es soluto y así: $g \text{ soluto} = 1180 \cdot 0,362 = 427,16 \text{ g soluto}$ dato éste que colocamos en la tabla, expresándolo también en moles: $n = 427,16/36,5 = 11,70 \text{ moles}$ y con estos datos, se calcula la masa del disolvente: $1180 - 427,16 = 752,84 \text{ g} = 0,75284 \text{ Kg} = 752,84 \text{ g}$ finalmente, determinamos el volumen de disolvente, aunque no lo necesitemos en la mayor parte de las ocasiones, que coincidirá numéricamente con su masa dado que la densidad del agua es 1 g/ml.

Y una vez completada la tabla, podemos calcular ya cualquier expresión de la concentración de esta disolución: **MOLARIDAD: $M = 11,70$ moles/1 litro = **11,70 MOLAR****

b) Cuántos mL de ácido comercial se necesitan.

Haciendo un balance de materia, hemos de tener en cuenta que todo el HCl existente en la disolución a preparar hemos de tomarlo del reactivo comercial de que se dispone, añadiéndole la cantidad de agua que sea necesaria.

Por ello, vamos a determinar la cantidad de HCl puro necesario para preparar 200 cm³ de la disolución 0,4 Molar utilizando la expresión que nos define la Molaridad, en la cual conocemos la Molaridad (0,4) el volumen a preparar (200 ml) y la masa molecular del soluto HCl (36,5) y así:

$$M = \frac{g_{\text{SOLUTO}}}{Pm_{\text{SOLUTO}} \cdot V_{\text{DISOLUC}}}; 0,4 = \frac{g_{\text{SOLUTO}}}{36,5 \cdot 0,200}; g_{\text{SOLUTO}} = 2,92 \text{ g. de HCl puro}$$

y estos 2,92 g hemos de tomarlos del reactivo comercial del que se dispone: del 36,2% en peso y $d = 1,18$ g/ml

Se determina primero la masa del reactivo comercial teniendo en cuenta que tiene un 36,2% de riqueza:

$$36,2 = \frac{2,92 \cdot 100}{g_{\text{REACTIVO}}}; g_{\text{REACTIVO}} = \frac{2,92 \cdot 100}{36,2} = 8,07 \text{ g de reactivo comercial y, conociendo la}$$

densidad de este reactivo comercial, podemos calcular el volumen del mismo que se necesita:

$$d = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}}; 1,18 = \frac{8,07}{V}; V = \frac{8,07}{1,18} = \mathbf{6,84 \text{ mL del HCl comercial se necesitan}}$$

c) El pH obtenido al añadir 15 mL de hidróxido sódico 0,15 M a 5 mL de ácido clorhídrico 0,4 M.

La reacción entre el HCl y el NaOH es: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ en la cual vemos que el proceso transcurre reaccionando mol a mol.

Las cantidades iniciales de cada uno de los dos reactivos son:

NaOH: N° moles NaOH = $0,15 \cdot 0,015 = 2,25 \cdot 10^{-3}$ moles de NaOH

HCl: N° moles de HCl = $0,4 \cdot 0,005 = 2,00 \cdot 10^{-3}$ moles de HCl

Por tanto, después de racionar sobrará una cantidad de NaOH: $2,25 \cdot 10^{-3} - 2,00 \cdot 10^{-3} = 0,25 \cdot 10^{-3}$ moles las cuales se encontrarán en un volumen igual a la suma de los volúmenes de las dos disoluciones mezcladas: $V_{\text{TOTAL}} = 15 + 5 = 20 \text{ mL} = 0,02 \text{ L}$, y así, la Molaridad de la disolución de NaOH resultante será:

$$M = \frac{N^{\circ} \text{ moles}}{L} = \frac{0,25 \cdot 10^{-3}}{0,02} = 0,0125 \text{ M en NaOH}$$

Y este NaOH puesto que se trata de una base fuerte, se encontrará completamente disociado en disolución acuosa, y así:

	NaOH \rightleftharpoons	Na ⁺ +	OH ⁻
Inicial	0,0125	---	---
En equilibrio	---	0,0125	0,0125

Por lo que el $pOH = -\lg[\text{OH}^-]$ será
 $pOH = -\lg 0,0125 = 1,9$

y así **pH = 14 - 1,9 = 12,1**

d) Cuántos mL de hidróxido sódico 0,15 M neutralizan a 5 mL de ácido clorhídrico 0,4 M

Como ya hemos dicho, la reacción entre el HCl y el NaOH es: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ en la cual vemos que el proceso transcurre reaccionando mol a mol, por lo que el número de moles de NaOH que reaccionarán coincidirá con el número de moles de HCl que hay en los 5 mL de la disolución 0,4 M, y que es: N° moles de HCl = $0,4 \cdot 0,005 = \mathbf{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ moles de HCl}}$.

Por tanto, teniendo en cuenta la expresión de la Molaridad de una disolución:

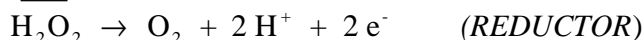
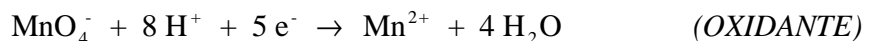
$$M = \frac{N^{\circ} \text{ moles}}{L} \Rightarrow 0,15 = \frac{2,0 \cdot 10^{-3}}{L}; L = \frac{2,0 \cdot 10^{-3}}{0,15} = \mathbf{0,0133 \text{ L} = 13,3 \text{ mL de NaOH}}$$

- 3 - En la oxidación del agua oxigenada con 0,2 mol de permanganato, realizada en medio ácido a 25 °C y 1 atm de presión, se producen 2 L de O₂ cierta cantidad de Mn²⁺ y agua.**
- Escribe la reacción iónica ajustada que tiene lugar.**
 - Justifica, empleando los potenciales de reducción, si es una reacción espontánea en condiciones estándar y 25 °C**
 - Determina los gramos de agua oxigenada necesarios para que tenga lugar la reacción.**
 - Calcula cuántos moles de permanganato se han añadido en exceso.**

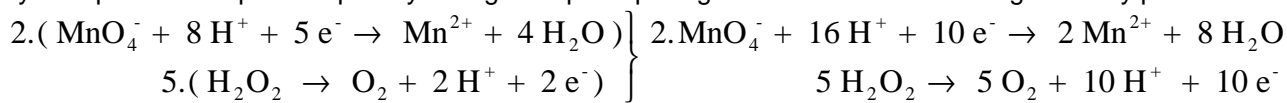
RESOLUCIÓN

- a) Escribe la reacción iónica ajustada que tiene lugar.**

El ion permanganato (**MnO₄⁻**) reacciona con el agua oxigenada (**H₂O₂**) en medio ácido (**H⁺**) de acuerdo con la siguiente reacción: **MnO₄⁻ + H₂O₂ + H⁺ → Mn²⁺ + O₂**, la cual hemos de ajustar



y multiplicamos la primera por 2 y la segunda por 5 para igualar el n° de electrones ganados y perdidos

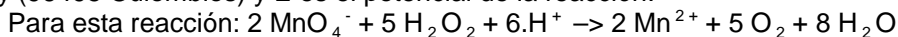


Que sumadas nos dan la reacción iónica total: **2MnO₄⁻ + 5H₂O₂ + 6H⁺ → 2Mn²⁺ + 5O₂ + 8H₂O**

- b) Justifica, empleando los potenciales de reducción, si es una reacción espontánea en condiciones estándar y 25 °C**

La espontaneidad de un proceso viene dado por el valor que tenga para el mismo la Energía libre de Gibbs (ΔG), la cual, a P y T constantes, ha de ser negativa para que el proceso sea espontáneo.

Para los procesos redox, dicha magnitud (ΔG), está relacionada con el potencial de la reacción E° por la ecuación: ΔG = -n.F.E, donde n es el nº de electrones intercambiados, F es la constante de Faraday (96495 Culombios) y E es el potencial de la reacción.



n = 10 electrones

$$E^0 = E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + E^0(\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_2) = E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - E^0(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2) = 1,51 - 0,68 = + 0,83 \text{ v}$$

y así: ΔG = -10.96495.0,83 = - 800908 J, por lo que como **ΔG < 0, será espontánea**

- c) Determina los gramos de agua oxigenada necesarios para que tenga lugar la reacción**

De acuerdo con la estequiometría de la reacción que tiene lugar:

2 MnO₄⁻ + 5 H₂O₂ + 6.H⁺ → 2 Mn²⁺ + 5 O₂ + 8 H₂O, vemos que por cada 5 moles de H₂O₂ se obtienen otras 5 moles de O₂, lo cual nos indica que el número de moles de ambos es el mismo. Por tanto, utilizando la ecuación general de los gases, vamos a calcular el nº de moles de O₂ que se obtienen, y que

$$\text{es: } P.V = n.R.T \implies 1.2 = n.0,082.298 ; n = \frac{2}{0,082.298} = \mathbf{0,082 \text{ moles de O}_2 \text{ se obtienen,}} \text{ y por tanto,}$$

se necesitarán también **0,082 moles de H₂O₂ : 0,082.34 = 2,79 g de H₂O₂**

- d) Calcula cuántos moles de permanganato se han añadido en exceso.**

De nuevo acudimos a la estequiometría de la reacción que tiene lugar:

2 MnO₄⁻ + 5 H₂O₂ + 6.H⁺ → 2 Mn²⁺ + 5 O₂ + 8 H₂O, en la cual vemos que para cada 5 moles de H₂O₂ se necesitan 2 moles de permanganato de potasio, por lo que para reaccionar con las 0,082 moles

de H₂O₂ se necesitarán: N° moles MnO₄⁻ = 0,082. $\frac{2}{5}$ = 0,0328 moles de MnO₄⁻ se necesitan, y dado que se

habían añadido 0,2 moles de este reactivo, sobrarán: 0,2 - 0,0328 = **0,167 moles de MnO₄⁻**

sobrarán

- 4 - A una determinada temperatura, en estado gaseoso, el cloro reacciona con tricloruro de fósforo para formar pentacloruro de fósforo: $\text{Cl}_{2(g)} + \text{P Cl}_{3(g)} \rightleftharpoons \text{P Cl}_{5(g)}$**
En un recipiente de dos litros, una mezcla de las tres especies en equilibrio contiene, 132 g de P Cl_3 , 56,8 g de Cl_2 y 10,4 g de P Cl_5
a) Calcula la constante de equilibrio, K_c a esta temperatura.
b) Explica si con estos datos se podría calcular la K_p de este equilibrio.
c) Calcula la nueva composición en equilibrio si el volumen se reduce a la mitad.

RESOLUCIÓN

La expresión de la constante de equilibrio K_c para esta reacción: $\text{Cl}_{2(g)} + \text{P Cl}_{3(g)} \rightleftharpoons \text{P Cl}_{5(g)}$ puede obtenerse directamente a partir de las concentraciones de las tres especies en equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{P Cl}_5]}{[\text{P Cl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}$$

, puesto que conocemos las cantidades de las tres especies en equilibrio así como

los pesos moleculares respectivos;

$$\begin{aligned} \text{P Cl}_5 &= 31,0 + 5 \cdot 35,5 = 208,5 \\ \text{P Cl}_3 &= 31,0 + 3 \cdot 35,5 = 137,5 \\ \text{Cl}_2 &= 2 \cdot 35,5 = 71,0 \end{aligned}$$

y al sustituir, y como el volumen del recipiente es 2 : $K_c = \frac{\left(\frac{10,4}{2 \cdot 208,5}\right)}{\left(\frac{132}{2 \cdot 137,5}\right) \cdot \left(\frac{56,8}{2 \cdot 71,0}\right)} \Rightarrow K_c = 0,13$

- b) Explica si con estos datos se podría calcular la K_p de este equilibrio.**

La relación entre las constantes de equilibrio viene dada por la expresión: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, donde Δn es la variación del número de moles, en este caso $\Delta n = 1 - 2 = -1$, por lo que la expresión

anterior quedará: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{-1} = \frac{K_c}{R \cdot T}$. Para el caso que nos ocupa, puesto que no conocemos

la temperatura a la que tiene lugar el proceso, no podemos calcular el valor de la constante K_p .

Si quisiéramos calcular la constante K_p directamente, $K_p = \frac{P_{\text{P Cl}_5}}{P_{\text{P Cl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}$ tendríamos que conocer

las presiones parciales de las tres especies en equilibrio, bien por aplicación directa de la ecuación general de los gases a cada una de ellas: $P_i \cdot V_{\text{TOTAL}} = n_i \cdot R \cdot T$, para lo cual también necesitamos conocer la temperatura.

Estas presiones parciales se podrían determinar también a partir de la Ley de Dalton de las presiones parciales: $P_i = X_i \cdot P_{\text{TOTAL}}$ pero para ello necesitaríamos conocer la Presión total del recipiente, que tampoco conocemos, por lo que tampoco de esta manera podríamos determinar K_p

- c) Calcula la nueva composición en equilibrio si el volumen se reduce a la mitad.**

Dado que hay variación en el número de moles al producirse la reacción, las variaciones de volumen desplazarán el equilibrio; en este caso, la disminución de volumen desplazará a éste hacia el miembro en el cual exista un menor número de moles de gas, es decir, hacia el segundo.

Teniendo en cuenta la estequiometría del proceso:

	$\text{P Cl}_3 +$	$\text{Cl}_2 \rightleftharpoons$	P Cl_5
Moles iniciales	$\frac{132}{137,5} = 0,96$	$\frac{56,8}{71,0} = 0,80$	$\frac{10,4}{208,5} = 0,05$
En equilibrio	$0,96 - X$	$0,80 - X$	$0,05 + X$

Siendo X el nº de moles de P Cl_3 que reaccionan, que coincide también con el nº de moles de Cl_2 que reaccionan o con el número de moles de P Cl_5 que se forman.

Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante Kc, teniendo en cuenta que en volumen

$$\text{es ahora la mitad del inicial (1 litro) tenemos: } 0,13 = \frac{\left(\frac{0,05 + X}{1}\right)}{\left(\frac{0,96 - X}{1}\right) \cdot \left(\frac{0,80 - X}{1}\right)}, \text{ donde al operar:}$$

$$0,13 \cdot (0,96 - X) \cdot (0,80 - X) = 0,05 + X \Rightarrow 0,13 \cdot (0,768 - 1,76 \cdot X + X^2) = 0,05 + X \Rightarrow$$

$$0,13 \cdot X^2 - 1,2288 \cdot X + 0,04984 = 0, \text{ que nos da como única solución válida: } \mathbf{X = 0,041 \text{ mol}}$$

Por tanto, la composición en el nuevo equilibrio será:

$$\text{P Cl}_3 \Rightarrow n = 0,96 - 0,041 = \mathbf{0,919 \text{ moles de P Cl}_3}$$

$$\text{Cl}_2 \Rightarrow n = 0,80 - 0,041 = \mathbf{0,759 \text{ moles de Cl}_2}$$

$$\text{P Cl}_5 \Rightarrow n = 0,05 + 0,041 = \mathbf{0,091 \text{ moles de P Cl}_5}$$

5 - Deduce los productos más probables en las reacciones siguientes, formula las sustancias orgánicas que aparecen en ellas e indica el tipo de reacción:

a) **Ciclohexeno + bromo** →

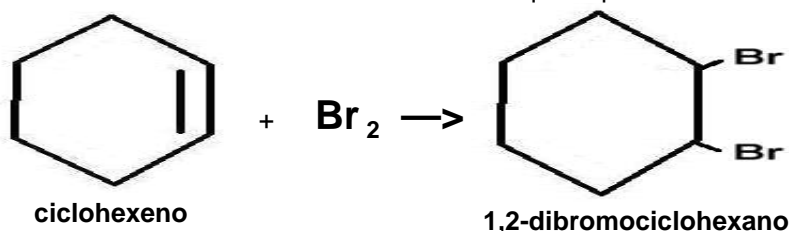
b) **2-propanol + permanganato de potasio** -- Calor, Medio ácido →

c) **Cloroeteno** -- Calor →

d) **Yodometano + hidróxido de potasio** -- Calor →

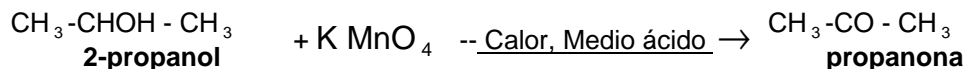
RESOLUCIÓN

a) **Ciclohexeno + bromo** → Se trata de una reacción típica de adición a un doble enlace, en la cual se adiciona un átomo de Bromo a cada uno de los dos carbonos que soportan el doble enlace:



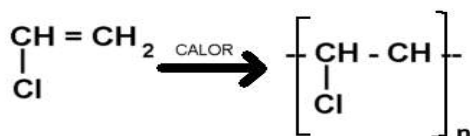
b) **2-propanol + permanganato de potasio** -- Calor, Medio ácido →

En este caso se trata de una reacción de oxidación, en la cual dado que el grupo alcohol se encuentra en un carbono secundario, originará una cetona



c) **Cloroeteno** -- Calor

En este caso se trata de la reacción de polimerización del cloroeteno (cloruro de vinilo) el cual por acción del calor origina un polímero, el POLICLORURO DE VINILO (PVC):



d) **Yodometano + hidróxido de potasio** -- Calor →

En este caso se trata de una reacción de sustitución nucleófila, en la cual el ion hidróxido del hidróxido de potasio ataca al Carbono, desplazando al Yodo y originando el correspondiente alcohol (metanol)

