

OPCIÓN A

- CUESTIÓN 2.- a) Justifica cuál de las siguientes especies, Li^+ y He, tiene mayor radio.**
b) Razona cuál de los siguientes elementos, O y N, tiene mayor afinidad electrónica.
c) Justifica cuál de los siguientes elementos Na y Cl, tiene mayor energía de ionización.

Solución:

a) Los iones Li^+ y He son isoelectrónicos, tienen el mismo número de electrones en su corteza, y por tener el núcleo del He más protones que el del Li^+ , la fuerza atractiva del núcleo sobre los electrones de la corteza es más intensa en el He que en el Li^+ , lo que provoca una mayor contracción en aquél que en éste y en consecuencia una mayor disminución de su radio iónico.

b) La afinidad electrónica es la propiedad periódica que mide la tendencia de los elementos a aceptar un electrón y convertirse en anión mononegativo. Aumenta su valor al avanzar de izquierda a derecha en un período, lo que pone de manifiesto que el O tiene una mayor afinidad electrónica que el N.

c) 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 e ir aumentando la carga nuclear del átomo, es más fuertemente atraído por el núcleo y se necesita aplicar más cantidad de energía para arrancarlo. De lo expuesto se deduce, que al encontrarse los dos elementos, Na y Cl en el mismo período, es el Cl el elemento con mayor energía de ionización, es decir, se necesita aplicar mucha más energía al átomo de Cl para arrancarle un electrón, que al átomo de Na.

PROBLEMA 1.- El agua fuerte es una disolución acuosa que contiene un 25 % en masa de HCl y tiene una densidad de $1,09 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. Se diluye 25 mL de agua fuerte añadiendo agua hasta un volumen final de 250 mL.

- a) Calcula el pH de la disolución diluida.**
b) ¿Qué volumen de una disolución que contiene $37 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ será necesario para neutralizar 20 mL de la disolución diluida de HCl?
DATOS: $A_r(\text{Ca}) = 40 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$.

Solución:

a) La concentración molar de un litro de disolución acuosa de agua fuerte es:

$$1,09 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{25 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 7,466 \text{ M.}$$

Los moles de ácido HCl contenidos en los 25 mL de disolución inicial son:

$n(\text{HCl}) = M \cdot V = 7,466 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,025 \text{ L} = 0,187 \text{ moles}$, que al diluirlos con agua hasta los 250 mL de disolución diluida, proporciona a la nueva disolución la concentración:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,187 \text{ moles}}{0,250 \text{ L}} = 0,7466 \text{ M}; \text{ y por tratarse de un ácido muy fuerte, se encuentra}$$

totalmente ionizado, siendo esa la concentración de iones oxonios, H_3O^+ , y el pH de la disolución diluida: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,7466 = 0,127$.

b) Los moles contenidos en los 20 mL de la disolución diluida de HCl son:

$$n'(\text{HCl}) = M' \cdot V' = 0,7466 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,020 \text{ L} = 0,0149 \text{ moles.}$$

$$\text{La molaridad de la disolución básica es: } M[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 37 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{74 \text{ g}} = 0,5 \text{ M.}$$

La ecuación de neutralización ajustada es: $2 \text{ HCl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$, en la que su estequiometría indica que 2 moles de ácido se neutralizan con 1 mol de base, y como de ácido hay 0,0149 moles, los moles de base necesarios para la neutralización son la mitad, 0,00745 moles, que han de

$$\text{encontrarse disueltos en el volumen: } V = \frac{\text{moles}}{\text{molaridad}} = \frac{0,00745 \text{ moles}}{0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,0149 \text{ L} = 14,9 \text{ mL.}$$

Resultado: a) pH = 0,127; b) V = 14,9 mL.

PROBLEMA 2.- El monóxido de nitrógeno se prepara según la reacción:



a) Ajusta la ecuación molecular por el método del ión-electrón.

b) Calcula la masa de cobre que se necesita para obtener 0,5 L de NO medidos a

750 mmHg y 25 °C.

DATOS: $A_r(\text{Cu}) = 63,5 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

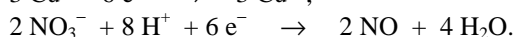
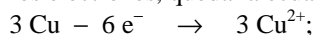
Solución:

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

Semirreacción de oxidación en la que el cobre metal de número de oxidación 0, pasa a ión cobre (II) con número de oxidación +2: $\text{Cu} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$;

Semirreacción de reducción en la que el número de oxidación del nitrógeno del ácido nítrico pasa de +6 a +2 en el óxido de nitrógeno (II): $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3, la de reducción por 2 y sumándolas para eliminar los electrones, queda la ecuación iónica ajustada:



$3 \text{Cu} + 2 \text{NO}_3^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$. Teniendo en cuenta que los 8 protones corresponden al ácido nítrico, llevando los coeficientes obtenidos a la ecuación molecular, queda ésta ajustada: $3 \text{Cu} + 8 \text{HNO}_3 \rightarrow 3 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$.

b) Los moles de NO obtenidos en las condiciones dadas son:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{750 \text{ mmHg} \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \cdot 0,5 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 0,0202 \text{ moles, y al ser la}$$

estequiometría de la reacción 3 moles de cobre a 2 moles de NO, los moles de cobre necesarios para que

se obtengan estos moles de NO son 0,0202 moles NO $\cdot \frac{3 \text{ moles Cu}}{2 \text{ moles NO}} = 0,0303 \text{ moles, siendo su masa:}$

$$0,0303 \text{ moles Cu} \cdot \frac{63,5 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1,924 \text{ g de Cu}.$$

Resultado: b) 2,057 g Cu.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 4.- La reacción $\text{A} + 2 \text{B} + \text{C} \rightarrow \text{D} + \text{E}$ tiene como ecuación de velocidad $v = k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]$.

a) ¿Cuáles son los ordenes parciales de la reacción y el orden total?

b) Deduce las unidades de la constante de velocidad.

c) Justifica el reactivo que se consume más rápido.

Solución:

a) El orden parcial de una reacción es el exponente al que se encuentra elevado cada uno de los reactivos que aparecen en la velocidad de reacción. Luego, el orden parcial respecto del reactivo A es 2 y respecto al reactivo B es 1.

El orden total de la reacción es la suma de los ordenes parciales de la reacción, en este caso es 3.

b) Despejando la constante de velocidad de la ecuación de velocidad y sustituyendo las unidades de la velocidad y concentraciones, se tiene: $k = \frac{v}{[\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

c) La estequiometría de la reacción indica que mientras se consume un mol de A y un mol de C, de B se consumen 2 moles, siendo el reactivo B el que se consume más rápido.

PROBLEMA 1.- El cianuro de amonio se descompone según el equilibrio:

$\text{NH}_4\text{CN (s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \text{ (g)} + \text{HCN (g)}$. Cuando se introduce una cantidad de cianuro de amonio en un recipiente de 2 L en el que previamente se ha hecho el vacío, se descompone en parte, y cuando se alcanza el equilibrio a la temperatura de 11 °C la presión es de 0,3 atm. Calcula:

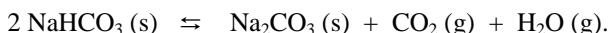
a) Los valores de K_c y K_p para dicho equilibrio.

b) La cantidad máxima de NH_4CN (en gramos) que puede descomponerse a 11 °C en un recipiente de 2 L.

DATOS: $A_r \text{ (N)} = 14 \text{ u}$; $A_r \text{ (C)} = 12 \text{ u}$; $A_r \text{ (H)} = 1 \text{ u}$.

Solución:

a) La reacción de descomposición del hidrogenocarbonato de sodio ajustada es:



Por tratarse de un equilibrio heterogéneo, solamente las sustancias gaseosas intervienen en la constante de equilibrio, y por existir el mismo número de moles de sustancias gaseosas, agua y dióxido de carbono, la presión total en el interior del recipiente es la suma de las presiones parciales de cada gas, es decir, la presión parcial de cada gas es la mitad de la presión total, $\frac{0,962 \text{ atm}}{2} = 0,481 \text{ atm}$, por lo que la constante de equilibrio K_p vale: $K_p = P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}_2} = 0,481 \text{ atm} \cdot 0,481 \text{ atm} = 0,231 \text{ atm}^2$.

De la relación existente entre las constantes de equilibrio K_p y K_c , se determina el valor de ésta. El valor de $\Delta n = \text{moles de productos gaseosos} - \text{moles de reactivos gaseosos} = 2 - 0 = 2$.

$$K_c = \frac{K_p}{(R \cdot T)^{\Delta n}} = \frac{0,231 \text{ atm}^2}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K})^2} = 7,58 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}.$$

También se puede resolver el problema calculando los moles de CO_2 y H_2O de la ecuación de estado de los gases ideales; la mitad de ellos es de CO_2 y la otra mitad de H_2O . Conocido los moles y el volumen en el que se encuentran, se halla la concentración de cada uno, se lleva a la expresión de K_c para determinar su valor y de la relación anterior se obtiene el valor de K_p .

b) Del valor de la presión parcial de cualquiera de los dos gases, llevándola a la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo las variables conocidas por sus valores, despejando el número de moles y operando, se obtiene su valor, a partir del cual se determinan los moles y masa del NaHCO_3 que se descomponen. Los moles de H_2O o CO_2 en los que se descompone el NaHCO_3 son:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,481 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K}} = 0,0174 \text{ moles } \text{CO}_2 \text{ o } \text{H}_2\text{O}.$$

Como es indiferente tomar los moles de H_2O o CO_2 , pues en la descomposición se produce un mol de cada uno, es decir, por cada 2 moles de NaHCO_3 que se descompone se forma un mol de H_2O y un mol de CO_2 , tomando como sustancia de trabajo el CO_2 y multiplicando sus moles por la relación molar $\text{NaHCO}_3\text{-CO}_2$ y el correspondiente factor de conversión gramos-mol de NaHCO_3 , se obtienen los gramos de sustancia que se descomponen:

$$0,0174 \text{ moles } \text{CO}_2 \cdot \frac{2 \text{ mol } \text{NaHCO}_3}{1 \text{ mol } \text{CO}_2} \cdot \frac{84 \text{ g } \text{NaHCO}_3}{1 \text{ mol } \text{NaHCO}_3} = 2,92 \text{ g de } \text{NaHCO}_3.$$

Resultado: a) $K_c = 7,58 \cdot 10^{-5}$; $K_p = 0,231$; b) 2,92 g.

PROBLEMA 2.- Cuando se electroliza cloruro de litio fundido se tiene Cl_2 gaseoso y Li sólido. Si inicialmente se dispone de 15 g de LiCl :

a) ¿Qué intensidad de corriente será necesaria para descomponerlo totalmente en 2 h?

b) ¿Qué volumen de gas cloro, medido a 23 °C y 755 mm Hg, se obtendrá en la primera media hora del proceso.

DATOS: $A_r \text{ (Li)} = 7 \text{ u}$; $A_r \text{ (Cl)} = 35,5 \text{ u}$; Faraday = $96.500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ e}^-$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) Los gramos de Li^+ en los 15 g de LiCl son: $m = 15 \text{ g } \text{LiCl} \cdot \frac{7 \text{ g } \text{Li}^+}{42,5 \text{ g } \text{LiCl}} = 2,47 \text{ g } \text{Li}^+$.

A partir de la ecuación deducida de las leyes de Faraday, se obtiene la intensidad de corriente que se necesita para depositar en el cátodo la masa de litio contenida en el cloruro de litio. La semirreacción de reducción es: cátodo: $\text{Li}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$, siendo la intensidad de corriente necesaria:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \Rightarrow I = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot t} = \frac{2,47 \text{ g} \cdot 1 \cdot 96.500 \text{ A} \cdot \text{s}}{7 \text{ g} \cdot 7.200 \text{ s}} = 4,73 \text{ A}.$$

b) Operando de la misma forma que en el apartado anterior, se determina, a partir de la expresión correspondiente deducida de las leyes de Faraday, la masa de cloro depositada, de ella los moles y de la ecuación de estado de los gases ideales el volumen de cloro desprendido en el ánodo. La semirreacción de oxidación en el ánodo es: $2 \text{Cl}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$.

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 4,73 \text{ A} \cdot 1.800 \text{ s}}{2 \cdot 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3,13 \text{ g Cl}_2, \text{ de donde, } 3,13 \text{ g} \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{71 \text{ g Cl}_2} = 0,044 \text{ moles y}$$

$$\text{el volumen que ocupa es: } V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,044 \text{ moles} \cdot 0,082 \cdot 296 \text{ K}}{\frac{755 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg}}} = 1,075 \text{ L Cl}_2$$

Resultado: a) I = 4,73 A; b) V = 1,075 L.