

**CUESTIÓN 1 B.- Dados los elementos de Z = 19, 25, 30 y 48, indica razonadamente:**

**a) ¿Cuál o cuáles presentan algún electrón desapareado?**

**b) ¿Cuáles pertenecen al mismo grupo?**

**¿Cuál podría dar un ión estable de carga +1?**

Solución:

a) Las configuraciones electrónicas de los elementos propuestos son:

Z = 19:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ ; Z = 25:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ ;

Z = 30:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$ ; Z = 48:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10}$ , que

corresponden a los elementos: K, Mn, Zn y Cd.

El K tiene un electrón desapareado, el situado en el orbital 4s. Los demás orbitales están llenos con dos electrones cada uno.

El Mn tiene, según la regla de máxima multiplicidad de Hund, cinco electrones desapareados, uno en cada uno de los cinco orbitales 3d.

El Zn tiene todos los orbitales ocupados con 2 electrones y, por ello, no presenta electrones desapareados.

El Cd tampoco tiene electrones desapareados por la misma razón que el Zn. Están en el mismo grupo.

b) Los elementos que tiene una configuración electrónica similar en sus orbitales más externos son el cinc y el cadmio, los cuales se encuentran en el mismo grupo..

c) El K, ya que al perder un electrón adquiere configuración electrónica de gas noble, la del argón.

**CUESTIÓN 2 B.- Dado el equilibrio  $N_2F_4 (g) \rightleftharpoons 2 NF_2 (g)$  con  $\Delta H^\circ = 38,5 \text{ kJ}$ , razona los cambios que se producen si:**

**a) La mezcla de reacción se calienta.**

**b) El gas  $NF_2$  se elimina de la mezcla de reacción a T y V constante.**

**c) Se añade helio gaseoso a la mezcla de reacción a T y V constante.**

Solución:

a) Al calentar la mezcla se eleva la temperatura del equilibrio y, para volverlo a recuperar, evoluciona en el sentido en el que se produce absorción de calor, es decir, en el sentido endotérmico de la reacción. Luego, por tratarse de una reacción endotérmica, un aumento de la temperatura provoca un aumento de la concentración de  $NF_2$ .

b) Al retirar  $NF_2 (g)$  de la mezcla en equilibrio, disminuye su concentración y en consecuencia su número de moléculas por unidad de volumen, restableciendo el sistema el equilibrio descomponiendo más moléculas de  $N_2F_4 (g)$  para producir la sustancia retirada,  $NF_2 (g)$ , es decir, el equilibrio se desplaza hacia la derecha, hacia la formación de los productos de reacción.

e) La adición de un gas inerte no altera el equilibrio, pues aunque aumenta la presión total del sistema, se produce un descenso de la fracción molar de cada gas, lo que mantiene constante la presión parcial de estos y sus concentraciones, no afectando para nada al estado de equilibrio del sistema.

**CUESTIÓN 5 B.- Justifica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:**

**a) En una disolución acuosa básica no existe la especie  $H_3O^+$ .**

**b) Al disminuir la concentración de un ácido en disolución acuosa aumenta el pH.**

**c) Al mezclar 100 mL de una disolución acuosa 1 M de HCl con 200 mL de otra de NaOH 0,5 M, el pH de la disolución resultante es básico.**

Solución:

a) Falso. En las disoluciones básicas la concentración de iones hidrófilos es mayor que la de iones hidronios, pero esta no es cero. Ambas están relacionadas por la siguiente ecuación:  $[OH^-] \cdot [H_3O^+] = 10^{-14}$ .

b) Verdadero. Al disminuir la concentración de iones hidronio la disolución se hace neutra, por lo que, el pH sube desde un pH menor que siete hasta un valor más cercano a ese valor.

c) Falso. El número de moles de iones hidronio procedentes del ácido clorhídrico es el mismo que de iones hidroxilo procedentes del hidróxido de sodio, por lo que, se produce una neutralización total del, pH = 7. La disolución es neutra. El número de moles en cada caso es:

$$n(\text{HCl}) = M \cdot V = 1 \cdot 0,1 = 0,1 \text{ moles}; \quad n(\text{NaOH}) = M \cdot V = 0,5 \cdot 0,2 = 0,1 \text{ moles}.$$

**PROBLEMA 1 C.-En un recipiente de 250 mL se introducen 0,46 g de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (g) y se calienta hasta 40 °C, disociándose en un 42 % al alcanzar el equilibrio:**



a) Calcula la constante K<sub>c</sub> del equilibrio.

b) Determina la presión total en el equilibrio y el valor de K<sub>p</sub>.

**DATOS: A<sub>r</sub> (N) = 14 u; A<sub>r</sub> (O) = 16 u; R = 0,082 atm · L · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>.**

Solución:

a) Los moles que se introducen en el reactor son:  $n = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{0,46 \text{ g}}{92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,005 \text{ moles}.$

Siendo el 42 % los moles de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que se disocian, los moles al inicio y en el equilibrio son:

	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	⇌	2 NO <sub>2</sub> (g)
Moles iniciales:	0,005		0
Moles en el equilibrio:	0,005 · (1 - 0,42)		2 · 0,005 · 0,42
	0,0029		0,0042

Las concentraciones de ambos gases en el equilibrio son:

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{0,0029 \text{ moles}}{0,25 \text{ L}} = 0,0116 \text{ M}; \quad [\text{NO}_2] = \frac{0,0042 \text{ moles}}{0,25 \text{ L}} = 0,0168 \text{ M}.$$

Sustituyendo estas concentraciones en la constante de equilibrio K<sub>c</sub>:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} \Rightarrow \frac{0,0168^2 \text{ M}}{0,0116 \text{ M}} = 0,024.$$

b) Los moles totales en el equilibrio son: 0,0029 moles + 0,0042 moles = 0,0071 moles, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales, despejando la presión y operando, se obtiene el valor de la presión total en el equilibrio:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,0071 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 313 \text{ K}}{0,25 \text{ L}} = 0,73 \text{ atm}.$$

El valor de K<sub>p</sub> se obtiene de la relación: K<sub>p</sub> = K<sub>c</sub> · (R · T)<sup>Δn</sup>, siendo Δn la diferencia de moles entre los productos y los reactivos, es decir, Δn = 2 - 1 = 1. Luego, el valor de K<sub>p</sub> es:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 0,024 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 313 \text{ K})^1 = 0,062 \text{ atm}.$$

**Resultado: a) K<sub>c</sub> = 0,024; b) P<sub>t</sub> = 0,73 atm; K<sub>p</sub> = 0,062.**

**PROBLEMA 2 C.- A 25 °C el K<sub>ps</sub> del sulfuro de níquel (II) es 3,2 · 10<sup>-19</sup>. Calcula:**

a) La solubilidad de sulfuro de níquel (II) en moles · L<sup>-1</sup> y en g · L<sup>-1</sup>.

b) La solubilidad del sulfuro de níquel (II) en una disolución 0,05 M de Na<sub>2</sub>S.

**DATOS: A<sub>r</sub> (Ni) = 58,7 u; A<sub>r</sub> (S) = 32 u.**

Solución:



De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la sal en disolución es S moles · L<sup>-1</sup>, la solubilidad de los iones Ni<sup>2+</sup> y S<sup>2-</sup> s también S.

Del producto de solubilidad: K<sub>ps</sub> = [Ni<sup>2+</sup>] · [S<sup>2-</sup>] = S<sup>2</sup>, sustituyendo las variables conocidas por sus valores, despejando S y operando:

$$3,2 \cdot 10^{-19} = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{3,2 \cdot 10^{-19}} = \sqrt{32 \cdot 10^{-20}} = 5,66 \cdot 10^{-10} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ que expresada en g} \cdot$$

$$L^{-1} \text{ es: } 5,66 \cdot 10^{-10} \frac{\text{moles}}{L} \cdot \frac{90,7 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 5,13 \cdot 10^{-8} \text{ g} \cdot L^{-1}.$$

b) La sal soluble en agua  $\text{Na}_2\text{S}$  se encuentra totalmente disociada, por lo que, la concentración de iones  $\text{S}^{2-}$  en la disolución, suponiendo un litro de la misma, es 0,05 M, y por el efecto del ión común  $\text{S}^{2-}$ , el equilibrio de ionización del compuesto  $\text{NiS}$  se desplaza a la izquierda, a la formación del compuesto poco soluble.

Siendo S la solubilidad del catión  $\text{Ni}^{2+}$ , el producto de solubilidad es ahora:

$$K_{ps \text{ NiS}} = S \cdot 0,05 \Rightarrow S = \frac{3,2 \cdot 10^{-19}}{0,05} = 6,4 \cdot 10^{-18} \text{ moles} \cdot L^{-1}.$$

**Resultado:** a)  $S = 5,66 \cdot 10^{-10} \text{ moles} \cdot L^{-1}$ ;  $S = 5,13 \cdot 10^{-8} \text{ g} \cdot L^{-1}$ ; b)  $K_{ps} = 6,4 \cdot 10^{-18} \text{ moles} \cdot L^{-1}$ .

**PROBLEMA 3 C.- Una disolución 0,1 M de un ácido débil monoprótico HA tiene el mismo pH que una disolución de HCl  $5,49 \cdot 10^{-3}$  M. Calcula:**

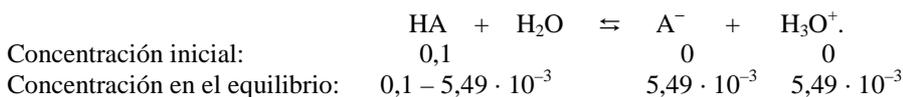
a) El pH y el grado de ionización del ácido débil.

b) La constante de ionización del ácido débil.

Solución:

a) El ácido HCl es muy fuerte y se encuentra totalmente ionizado, por lo que la concentración de protones (iones oxonios) es la misma que la concentración del ácido, es decir,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,49 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

Al ser el pH de la disolución del ácido débil el mismo que el de la disolución de HCl, ello indica que la concentración de iones oxonios en la disolución del ácido débil es también  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,49 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , por lo que, la concentración de las distintas especies en la disolución acuosa del ácido débil, al inicio y en el equilibrio son:



El pH de la disolución de este ácido débil es:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (5,49 \cdot 10^{-3}) = 3 - \log 5,49 = 3 - 0,74 = 2,26.$$

El grado de ionización se determina de la expresión que proporciona el valor de la concentración de iones oxonios en el equilibrio, es decir,  $[\text{H}_3\text{O}^+] =$  concentración inicial del ácido por el grado de

$$\text{ionización } (\alpha): 5,49 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot L^{-1} = 0,1 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot \alpha \rightarrow \alpha = \frac{5,49 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 0,0549 = 5,49 \text{ \%}.$$

$$\text{b) } K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{(5,49 \cdot 10^{-3})^2}{0,1 - 5,49 \cdot 10^{-3}} = 3,19 \cdot 10^{-4}. \quad (0,0945)$$

**Resultado:** a)  $\text{pH} = 2,26$ ;  $\alpha = 5,49 \text{ \%}$ ; b)  $K_a = 3,19 \cdot 10^{-4}$ .

**PROBLEMA 4 C.- La reacción entre el  $\text{KMnO}_4$  y el HCl en disolución permite obtener dicloro gaseoso, además de  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{KCl}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .**

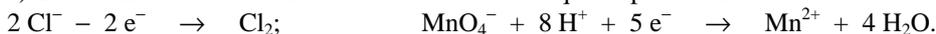
a) Ajusta ecuación iónica y molecular por el método del ión-electrón.

b) Calcula la masa de  $\text{KMnO}_4$  que reacciona con 25 mL de una disolución de HCl del 30 % de riqueza en masa y cuya densidad es  $1,15 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ .

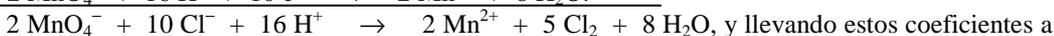
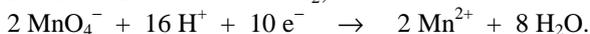
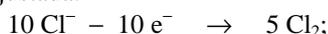
**DATOS:**  $A_r(\text{Mn}) = 55 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{K}) = 39 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$ .

Solución:

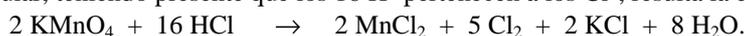
a) Las semirreacciones iónicas de oxido-reducción que se producen son:



Multiplicando la primera semirreacción por 5 y la segunda por 2 para igualar los electrones que se intercambian las especies reaccionantes, y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la ecuación iónica global ajustada:



la ecuación molecular, teniendo presente que los  $16 \text{H}^+$  pertenecen a los  $\text{Cl}^-$ , resulta la ecuación ajustada:



b) Se determina la molaridad de 1 L de disolución de HCl con los datos que se conocen, para a continuación hallar los moles de HCl contenidos en el volumen dado.

La molaridad de 1 L de disolución de HCl es:

$$1,15 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{30 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 9,45 \text{ M, por lo que}$$

los moles de HCl en los 25 mL de disolución son:

$n(\text{HCl}) = M \cdot V = 9,45 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,025 \text{ L} = 0,236 \text{ moles}$ , y como según la estequiometría de la reacción, 16 moles de HCl reaccionan con 2 moles de  $\text{KMnO}_4$ , los moles de esta especie que reaccionan con los 0,24 moles de HCl son:  $0,236 \text{ moles HCl} \cdot \frac{2 \text{ moles KMnO}_4}{16 \text{ moles HCl}} = 0,03 \text{ moles de KMnO}_4$ ,

a los que corresponden la masa:  $0,03 \text{ moles KMnO}_4 \cdot \frac{158 \text{ g KMnO}_4}{1 \text{ mol KMnO}_4} = 4,66 \text{ g KMnO}_4$ .

**Resultado: a) 4,66 g  $\text{KMnO}_4$ .**