

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1. a) Escribe la configuración electrónica en su estado fundamental de los elementos A: Z = 17, B: 7º elemento de la primera serie de transición y del silicio.

b) Indica el símbolo químico y compara los radios atómicos de estos tres elementos.

c) ¿Qué fórmula y qué tipo de enlace tendrá el compuesto más probable formado por A y silicio? Razona la respuesta.

d) Explica justificadamente qué geometría presentará la molécula anterior.

Solución:

a) Los átomos de los elementos químicos tienen el mismo número de protones en su núcleo, Z = número atómico, que de electrones en la corteza para ser eléctricamente neutros. Luego, las configuraciones electrónicas, en su estado fundamental, para los elementos propuestos son:

A (Z = 17): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$; B (Z = 27): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$;

C (Z = 14): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

b) El símbolo químico de cada elemento es: Cl (cloro) para el elemento A; Co (cobalto) para el elemento B y Si para el (silicio).

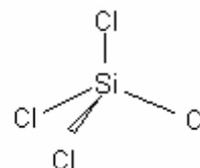
El radio atómico es una propiedad periódica que disminuye al avanzar en un período de izquierda a derecha. La razón se encuentra en que al avanzar en el período aumenta la carga del núcleo, mientras que el electrón diferenciador (electrón demás que tiene un átomo respecto al anterior en su período) se sitúa en el mismo nivel energético, por lo que, la fuerza atractiva núcleo-último electrón aumenta provocando una contracción del volumen del átomo y, en consecuencia, una disminución de su radio atómico.

En los grupos aumenta el radio atómico al bajar en él, pues aunque aumenta la carga del núcleo, el electrón se va situando en niveles energéticos cada vez más alejados del núcleo, por lo que, la fuerza atractiva núcleo-último electrón va siendo cada vez menor, lo que indica un aumento del radio atómico.

Al encontrarse el Co en el 4º período grupo 9, el Si y Cl en el período 3º grupos 14 y 17, respectivamente, de lo expuesto en los párrafos anteriores, se deduce que el elemento de mayor radio es el cobalto, el de menor radio el cloro y el silicio de radio intermedio.

c) El Si promociona uno de los electrones 3s al orbital vacío 3p, presentando cuatro electrones desapareados, y al ser, junto al Cl, dos elementos no metálicos, cuatro átomos de Cl, con un electrón desapareado, se unen covalentemente, al átomo de silicio. La fórmula de la molécula es SiCl_4 .

d) El método de repulsión de pares de electrones indica que para que la repulsión entre ellos sea mínima, han de orientarse en el espacio alejándose lo más posible, y de la orientación adquirida resulta para la molécula una geometría tetraédrica regular, con el átomo de Si en el centro del tetraedro y los átomos de Cl en los vértices:



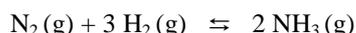
CUESTIÓN 2. a) Escribe el equilibrio de formación del amoníaco gaseoso a partir de nitrógeno gaseoso e hidrógeno gaseoso y explica razonadamente cómo se modificará el equilibrio al aumentar la presión.

b) Sabiendo que el aumento de temperatura desplaza el equilibrio anterior hacia la izquierda, ¿cómo será el proceso, endotérmico o exotérmico?

c) ¿Cómo influye sobre la constante de equilibrio el aumento de la concentración de amoníaco?

Solución:

a) La ecuación correspondiente a la formación del amoníaco es:



Al aumentar la presión disminuye el volumen y se incrementa la concentración molar de los gases, es decir, aumenta el número de moléculas por unidad de volumen, por lo que, el sistema para recuperar el equilibrio alterado, hace reaccionar moléculas de N_2 y de H_2 para formar más NH_3 y así disminuir el número de moléculas por unidad de volumen. El equilibrio se desplaza en el sentido en el que aparece un menor número de moles, hacia la derecha.

b) Si al aumentar la temperatura, suministrar calor al sistema, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, ello indica que el sistema absorbe el calor suministrado, es decir, el equilibrio se desplaza hacia la reacción endotérmica, por lo que, la reacción es exotérmica.

c) La constante de equilibrio no modifica su valor al variar la concentración de ninguna de las sustancias que intervienen en el equilibrio, sólo lo desplaza en uno de los sentidos.

PROBLEMA 4. a) Calcula el pH de una disolución 0,6 M de NaOH.

b) A 500 mL de la disolución anterior se le añaden 200 mL de una disolución de ácido nítrico del 10% en masa y densidad $1,18 \text{ g mL}^{-1}$. ¿Qué reactivo estará en exceso?

c) ¿Qué pH tendrá la nueva disolución, resultante de la reacción anterior?

DATOS: $A_r(\text{N}) = 14,0 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16,0 \text{ u}$.

Solución:

a) El hidróxido de sodio, NaOH, es una base muy fuerte que en disolución se encuentra totalmente ionizada, siendo la concentración de los iones hidróxidos la misma que la de la disolución inicial, 0,6 M. Luego, determinando el pOH de la disolución, de la expresión $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, se obtiene su pH.

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log 0,6 = -0,22;$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0,22 = 13,78.$$

b) Para determinar el reactivo en exceso, hay que conocer los moles de cada uno de ellos en la mezcla y la estequiometría de la reacción de neutralización. La ecuación que corresponde a la reacción es: $\text{NaOH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, en la que se observa que 1 mol de base reacciona con 1 mol de ácido.

$$\text{Moles NaOH} = M \cdot V = 0,6 \text{ moles} \cdot 0,5 \text{ L} = 0,30 \text{ moles};$$

La concentración molar de 1 L de disolución de HNO_3 de densidad y riqueza en peso indicados,

$$\text{es: } 1,18 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{10 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3} = 1,87 \text{ M}$$

$$\text{Moles HNO}_3 = M \cdot V = 1,87 \text{ moles} \cdot 0,2 \text{ L} = 0,374 \text{ moles.}$$

Luego, si un mol de NaOH consume un mol de HNO_3 , hay un exceso de 0,074 moles de ácido nítrico.

c) El HNO_3 es un ácido muy fuerte que en disolución se encuentra totalmente ionizado, y al estar sus moles sobrantes disueltos en un volumen de disolución de 0,7 L, su concentración es $\frac{0,074 \text{ moles}}{0,7 \text{ L}} = 0,106 \text{ M}$, que es también la concentración molar de los iones oxonios, siendo el pH de la nueva disolución: $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,106 = 0,972$.

Resultado: a) pH = 13,78; b) El HNO_3 ; c) pH = 0,972.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1. El K_{ps} del hidróxido de calcio es $5,0 \cdot 10^{-6}$.

a) Escribe la ecuación del equilibrio de solubilidad y la expresión de su producto de solubilidad.

b) Considerando el equilibrio anterior, indica qué sucederá si a una disolución acuosa saturada de hidróxido de calcio en equilibrio con hidróxido de calcio sólido se le añade:

- 1) Agua.
- 2) Cloruro de calcio.
- 3) Ácido clorhídrico.

Solución:

a) La ecuación que corresponde al equilibrio de solubilidad del compuesto es:

$\text{Ca(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$ en la que 1 mol de hidróxido produce un mol de iones Ca^{2+} y dos moles de OH^- . Teniendo presente que en los equilibrios heterogéneos es constante la concentración molar de los sólidos, la constante del equilibrio de solubilidad es: $K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$.

Si la solubilidad molar de la base es S moles \cdot L⁻¹, la de iones Ca²⁺ es también S y la de iones OH⁻ es $2 \cdot S$, y al expresar la solubilidad de un ión su concentración molar, la constante de equilibrio se expresa también de la forma $K_{ps} = S \cdot (2 \cdot S)^2$.

b) 1) Si se añade agua a la disolución desaparece la saturación, pues al aumentar la cantidad de disolvente, parte del sólido insoluble pasa a la disolución, incrementando la concentración de los iones Ca²⁺ y OH⁻ y, por consiguiente, el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

2) Si se añade cloruro de calcio, CaCl₂, a una disolución saturada de hidróxido de calcio, al aportar iones Ca²⁺ a la misma, aumenta su concentración y provoca que el equilibrio se desplace hacia la izquierda, incrementando la insolubilidad del hidróxido (efecto del ión común).

3) La adición a la disolución de un ácido muy fuerte, como el HCl, proporciona a la disolución iones oxonios, H₃O⁺, que al reaccionar con los iones hidróxidos, OH⁻, para formar agua, desplaza el equilibrio a la derecha provocando la disolución del sólido.

CUESTIÓN 2. Contesta razonadamente a las siguientes cuestiones:

- a) **¿Cuál es el signo de la variación de entropía en los siguientes procesos?**
- 1) La combustión de gas propano con oxígeno para dar CO₂ y vapor de H₂O.**
 - 2) La reacción de hierro metálico con oxígeno para dar óxido de hierro (II).**
 - 3) La disolución de cloruro de sodio en agua.**
- b) **¿Cómo influye el estado de división de los reactivos sobre la velocidad de reacción en los procesos anteriores?**

Solución:

a) La entropía es una función de estado que mide el desorden molecular de un sistema. Si aumenta su desorden, la variación de entropía es positiva, y si disminuye es negativa.

1) Siguiendo el criterio expuesto, en la combustión del gas propano, se pasa de 6 moles de gases a 7 moles, $C_3H_8(g) + 5 O_2(g) \rightarrow 3 CO_2(g) + 4 H_2O(g)$, por lo que, al aumentar el desorden del sistema, la variación de entropía es positiva.

2) En la ecuación de oxidación del hierro $Fe(s) + 1/2 O_2(g) \rightarrow FeO(s)$, se observa que se pasa de medio mol de O₂ gas (desorden) a un mol de FeO sólido (orden), lo que indica que la variación de entropía es negativa.

3) La disolución del cloruro de sodio en agua $NaCl(s) \rightarrow Na^+(ac) + Cl^-(ac)$, se pasa de un sólido cristalino a iones hidratados, produciéndose un cierto aumento del desorden, por lo que la variación de entropía es positiva.

b) El grado de división de los sólidos reactivos influye de forma decisiva en la velocidad de reacción, pues cuanto mayor sea la superficie de contacto entre ellos, mayor es la probabilidad de que choquen las moléculas de forma efectiva, ya que la reacción se produce en la superficie de contacto.

En la combustión del propano, tanto el propano como el oxígeno son gases y, por ello, están completamente divididos, y al no poderse dividir más, su influencia en la velocidad de reacción es nula.

En la oxidación de hierro, si se tritura en virutas el trozo de hierro sólido, su superficie de contacto con las moléculas de oxígeno será mucho mayor, incrementándose la probabilidad de choques efectivos, lo que se traduce en un aumento de la velocidad de reacción.

Si se prepara la disolución con una masa de cloruro sódico, NaCl, triturada, al aumentar la superficie de contacto entre el sólido y las moléculas de agua, la hidratación se producirá con mayor facilidad y se incrementa la velocidad de disolución del cloruro de sodio.

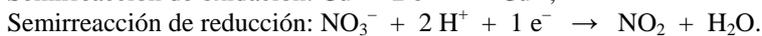
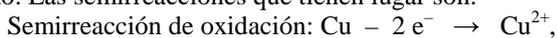
PROBLEMA 5. El cobre reacciona con ácido nítrico concentrado para dar nitrato de cobre (II) y dióxido de nitrógeno.

- Escribe la ecuación iónica ajustada.**
- Calcula la pureza de una muestra de cobre si al tratar 10 gramos de dicha muestra con un exceso de ácido nítrico concentrado se desprenden 3 L de dióxido de nitrógeno medidos a 25° C y 1 atm de presión.**
- Teniendo en cuenta la reacción anterior, indica qué semisistema tendrá un potencial de reducción más positivo el Cu²⁺/Cu o el NO₃⁻/NO₂.**

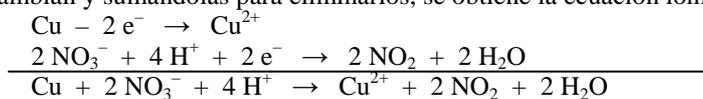
DATOS: A_r (Cu) = 63,5 u; R = 0,082 atm \cdot L \cdot mol⁻¹ \cdot K⁻¹.

Solución:

a) En la reacción, el cobre metálico se oxida a cobre (II), y el ácido nítrico se reduce a dióxido de nitrógeno. Las semirreacciones que tienen lugar son:



Multiplicando la semirreacción de reducción por 2 para igualar los electrones que se intercambian y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



b) Los moles de dióxido de nitrógeno que se desprenden son:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 3 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 0,123 \text{ moles, y como la ecuación química indica}$$

que por cada mol de Cu consumido se producen 2 moles de NO₂, de cobre se han gastado 0,123/2 = 0,0615 moles, a los que corresponden la masa 0,0615 moles $\cdot \frac{64,5 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 3,91 \text{ g}$, siendo la pureza de la muestra de cobre expresada en tanto por ciento, $3,91 \cdot 100/10 = 39,10 \%$

c) En toda reacción redox, la especie que se oxida es la que pertenece al par con potencial estándar de reducción más negativo, o menos positivo, mientras que la que se reduce pertenece al par más positivo, o menos negativo, de donde se deduce que el par con potencial de reducción más positivo es el NO₃⁻/NO₂.

Resultado: b) 39,10 %; c) El NO₃⁻/NO₂.