

**BLOQUE 1.- A) Escribe las configuraciones electrónicas de los átomos  $_{19}\text{K}$  y  $_{17}\text{Cl}$  y de sus iones  $\text{K}^+$  y  $\text{Cl}^-$ .**

**B) Justifica la razón por la que el radio del ión  $\text{K}^+$  (0,133 nm) es inferior al del ión  $\text{Cl}^-$  (0,181 nm).**

**C) ¿Qué se entiende por primera energía de ionización de un átomo? Señala la causa principal por la que la primera energía de ionización del átomo de potasio es también menor que la del átomo de cloro.**

Solución:

A) Las configuraciones electrónicas de los elementos Cl, de  $Z = 17$  y K, de  $Z = 19$  son:

Cl ( $Z = 17$ ):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ ; K ( $Z = 19$ ):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3s^1$ , y la de sus iones  $\text{Cl}^-$ , con un electrón más que el átomo neutro, y  $\text{K}^+$ , con un electrón menos que el átomo neutro, son:

$\text{Cl}^-$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ;  $\text{K}^+$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ .

B) La razón por la que el ión  $\text{K}^+$  es de menor tamaño que el  $\text{Cl}^-$ , se encuentra en que ambos iones tienen el mismo número de electrones en su corteza, son isoelectrónicos, pero distinto número atómico, más carga positiva, protones, en el núcleo del primero que del segundo, por lo que la atracción carga nuclear-electrones de la corteza, es más intensa en el que posee más protones nucleares,  $\text{K}^+$ , que en el que tiene menos protones en el núcleo,  $\text{Cl}^-$ , lo que provoca una mayor contracción en el volumen del primero y, por ello, una mayor disminución de su radio iónico, que en el del segundo.

C) Primera energía de ionización es la energía que hay que suministrar a un átomo gaseoso, en su estado electrónico fundamental y neutro, para quitarle un electrón de su último nivel energético y forme un ión monopositivo, también en estado gaseoso y en su estado electrónico fundamental.

La causa principal por la que la energía de ionización del K es menor que la del Cl, se debe a que la formación del ión se produce para que la especie adquiera la configuración electrónica estable del gas noble más próximo, y como el átomo de cloro, un no metal, adquiere dicha configuración aceptando un electrón, es mucho más difícil que lo consiga quitándose.

También se puede explicar recordando que, por ser el potencial de ionización una propiedad que aumenta al avanzar en un período y disminuye al bajar en un grupo, es decir, es una propiedad periódica, al encontrarse el electrón a arrancar en el K más alejado del núcleo que el del Cl, se encuentra menos fuertemente retenido y se necesita aplicar menos energía para arrancarlo.

**BLOQUE 3.- A) Se han obtenido los siguientes datos para la reacción  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$  a una determinada temperatura:**

Experiencia	$[\text{A}]_0$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$[\text{B}]_0$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$V_0$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
1	0,2	0,2	$8 \cdot 10^{-3}$
2	0,6	0,2	$24 \cdot 10^{-3}$
3	0,2	0,4	$32 \cdot 10^{-3}$

**Determina el orden de reacción respecto de A y B, la ecuación de velocidad y la constante de velocidad (incluyendo las unidades).**

**B) Al mezclar y calentar en un tubo de ensayo una disolución acidulada de ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) con otra de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) el color violeta del permanganato desaparece debido a la reacción:  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ .**

**1º.- Ajusta la reacción anterior por el método del ión-electrón.**

**2º.- Si se repite la experiencia anterior a temperatura ambiente, el color violeta no desaparece. ¿Cómo se podría explicar este comportamiento?**

Solución:

A) Para determinar el orden de un reactivo se toman dos experiencias. Se observa, que al duplicar o triplicar la concentración de un reactivo, manteniendo constante la del otro, se duplica o triplica la velocidad, y dividiendo la expresión con mayor valor de velocidad entre la de menor valor, se obtiene el orden de uno de los reactivos y, en consecuencia, el orden de reacción.

Procediendo para las experiencias 1 y 2, se observa que la velocidad de reacción se triplica cuando, manteniendo constante la concentración de B, se triplica la concentración de A. Las velocidades de reacción de cada experiencia es:  $v_1 = k \cdot [\text{A}]^\alpha \cdot [\text{B}]^\beta$ ;  $v_2 = k \cdot [3 \cdot \text{A}]^\alpha \cdot [\text{B}]^\beta$

Sustituyendo valores en cada una de ellas y dividiendo la segunda entre la primera:

$$\frac{24 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 10^{-3}} = \frac{k \cdot 3^\alpha \cdot 0,2^\alpha \cdot 0,2^\beta}{k \cdot 0,2^\alpha \cdot 0,2^\beta} \Rightarrow 3 = 3^\alpha \Rightarrow \alpha = 1$$

Repetiendo el proceso para las experiencias 1 y 3, se observa como al duplicar la concentración de B, manteniendo constante la de A, la velocidad se cuadruplica, siendo las velocidades de reacción para cada experiencia:  $v_1 = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$ ;  $v_3 = k \cdot [A]^\alpha \cdot [2 \cdot B]^\beta$

Sustituyendo valores en cada una de ellas y dividiendo la segunda entre la primera:

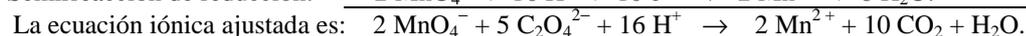
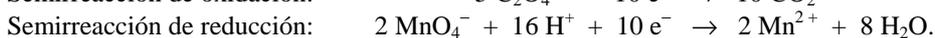
$$\frac{32 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 10^{-3}} = \frac{k \cdot 0,2^\alpha \cdot 2^\beta \cdot 0,2^\beta}{k \cdot 0,2^\alpha \cdot 0,2^\beta} \Rightarrow 4 = 2^\beta \Rightarrow 2^2 = 2^\beta \Rightarrow \beta = 2$$

La ecuación general de la velocidad es pues:  $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$ , siendo el orden de reacción para cada reactivo, 1 respecto de A y 2 respecto de B. La expresión de la constante de velocidad se obtiene al despejarla de la expresión de velocidad, es decir:  $k = \frac{v}{[A] \cdot [B]^2}$ , siendo las unidades de la velocidad y constante de velocidad:  $v$  (moles  $\cdot$  L $^{-1}$   $\cdot$  s $^{-1}$ ) y para k: k (moles $^{-2}$   $\cdot$  L $^2$   $\cdot$  s $^{-1}$ ).

B) Conociendo las especies que se oxidan y se reducen, sus semirreacciones de oxido-reducción son:



Al tener las semirreacciones distinto número de electrones, estos se igualan multiplicando cada una por el coeficiente electrónico de la otra, se suman para eliminarlos y queda la ecuación iónica ajustada:



c) Si la reacción no se produce a temperatura inferior a la anterior, ello se debe a que al ser la reacción endotérmica necesita el suministro de calor.

**Resultado: a)  $\alpha$  (A) = 1;  $\beta$  (B) = 2.**

**BLOQUE 5.- A) Escribe la reacción del ácido acético con el agua, la expresión de la constante de acidez y calcula el pH de una disolución 0,25 M de ácido acético.**

**B) Escribe la reacción de la base conjugada del ácido acético con el agua, la expresión de la constante de basicidad y calcula su valor numérico.**

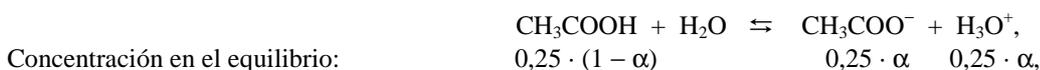
**C) Se dispone en el laboratorio de las siguientes sustancias: HCl, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, KNO<sub>3</sub>, NaCH<sub>3</sub>COO y K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Indica que par de sustancias permite formar una disolución reguladora del pH.**

**DATOS:  $K_a$  (CH<sub>3</sub>COOH) =  $1,8 \cdot 10^{-5}$ .**

Solución:

A) La reacción del ácido acético con el agua es:  $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$ , y la constante de acidez del ácido responde a la expresión:  $K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$ , para determinar

el pH de la disolución 0,25 M, hay que establecer los moles de cada una de las especies en el equilibrio. Para ello, considerando que reaccionan  $\alpha$  moles  $\cdot$  L $^{-1}$  del ácido con el agua para formar  $\alpha$  moles  $\cdot$  L $^{-1}$  de ión acetato y  $\alpha$  moles  $\cdot$  L $^{-1}$  de ión oxonio o hidronio, las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio son:



y llevando estos valores a la constante de equilibrio, despreciando  $\alpha$  en el denominador frente a 1 y operando, se tiene para  $\alpha$  el valor:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,25^2 \cdot \alpha^2}{0,25 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,25}} = \sqrt{72 \cdot 10^{-6}} = 8,49 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Siendo la  $[H_3O^+] = 0,25 \cdot 8,49 \cdot 10^{-3} = 2,12 \cdot 10^{-3}$  M, correspondiendo a la disolución el pH:  
 $pH = -\log [H_3O^+] = -\log 2,12 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 2,12 = 3 - 0,33 = 2,67$ .

B) La base conjugada es el ión acetato, y su reacción con el agua es:

$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$ , y la constante de basicidad de la base corresponde a la expresión:  $K_b = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]}$ , y multiplicando y dividiendo por  $[H_3O^+]$  se obtiene:

$$K_b = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10}$$

C) Una disolución reguladora es la que contiene, en concentración relativamente elevada, un ácido débil y una sal soluble que al disociarse produce la base conjugada del ácido. Luego, sólo el ácido acético y el acetato de sodio cumplen la condición expuesta para formar una disolución reguladora o tampón.

**Resultado: a) pH = 2,67; b)  $K_b = 5,56 \cdot 10^{-10}$ .**