

PROBLEMA 1 A.- En 750 mL de una disolución acuosa saturada de hidróxido de magnesio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, a 25 °C, hay 9 mg de sal disueltos.

a) Calcula el valor de la constante del producto de solubilidad del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en agua a 25°C.

b) Calcula la concentración máxima de Mg^{2+} que puede estar disuelto en una disolución acuosa que presenta un pH = 12, a 25 °C.

DATOS. $A_r(\text{Mg}) = 24,3 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

a) Los moles de hidróxido disueltos son:

$$9 \text{ mg} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1.000 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{58,3 \text{ g}} = 1,54 \cdot 10^{-4} \text{ moles, siendo la concentración molar o solubilidad:}$$

$$[\text{Mg}(\text{OH})_2] = [\text{Mg}^{2+}] = S = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{1,54 \cdot 10^{-4} \text{ moles}}{0,750 \text{ L}} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

La ecuación de ionización del hidróxido es: $\text{Mg}(\text{OH})_2 (\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} (\text{ac}) + 2 \text{OH}^- (\text{ac})$, y siendo S la concentración o solubilidad del hidróxido, la solubilidad de los cationes, Mg^{2+} , es S y la de los aniones hidróxidos, OH^- , 2S. La expresión de producto de solubilidad de la sustancia es:

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3 = 4 \cdot (2,1 \cdot 10^{-4})^3 = 3,7 \cdot 10^{-11}.$$

b) Si el pH de la disolución final es 12, el pOH = 2, siendo la concentración de iones hidróxidos en la disolución, $[\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ M}$, y llevando a la constante de solubilidad los valores correspondientes a las variables, se tiene para el valor de la concentración máxima del Mg^{2+} :

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \rightarrow [\text{Mg}^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{3,7 \cdot 10^{-11}}{(10^{-2})^2} = 3,7 \cdot 10^{-7} \text{ M.}$$

Resultado: a) $K_{ps} = 3,7 \cdot 10^{-11}$; b) $[\text{Mg}^{2+}] = 3,7 \cdot 10^{-7}$.

PROBLEMA 1 B.- La disolución resultante de disolver en agua 270 mg de ácido cianhídrico, HCN, hasta alcanzar un volumen final de disolución de 50 mL presenta un pH = 4,92 a 25°C. Calcula el valor del grado de ionización y de la constante K_a del ácido en la disolución acuosa a 25 °C.

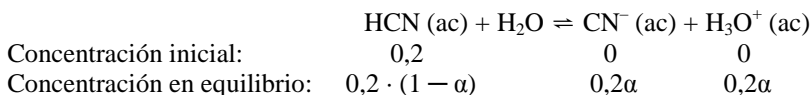
DATOS. $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$.

Solución:

Los moles de ácido disueltos son: $270 \text{ mg} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1.000 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{27 \text{ g}} = 0,01 \text{ moles, correspondiéndoles la}$

$$\text{concentración: } [\text{HCN}] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,01 \text{ moles}}{0,05 \text{ L}} = 0,2 \text{ M.}$$

Siendo α el grado de ionización del ácido, la concentración inicial y en el equilibrio de las distintas especies es:



Y como el pH de la disolución es 4,92, la concentración de iones oxonios en el equilibrio es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,92} = 10^{0,08} \cdot 10^{-5} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, siendo el valor del grado de ionización: $0,2 \cdot \alpha = 1,2 \cdot 10^{-5}$,

$$\text{de donde, } \alpha = \frac{1,2 \cdot 10^{-5}}{0,2} = 6 \cdot 10^{-5} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ \%}$$

La concentración de cada especie en el equilibrio es: $[\text{HCN}] = 0,2 \text{ M}$; $[\text{CN}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,2 \cdot \alpha = 0,2 \cdot 6 \cdot 10^{-5} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Llevando estas concentraciones en el equilibrio a la constante ácida, K_a , despreciando α en el denominador y operando se tiene:

$$K_a = \frac{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]} = \frac{(1,2 \cdot 10^{-5})^2}{0,2} = 7,2 \cdot 10^{-10}.$$

Resultado: $\alpha = 6 \cdot 10^{-3} \text{ \%}$; $K_a = 7,2 \cdot 10^{-10}$.

PROBLEMA 2 A.- En un recipiente cerrado de 5 L, en el que inicialmente se ha realizado el vacío, se depositan 207 g de N_2O_4 y se eleva la temperatura hasta 330 K. Sabiendo que la presión total en el interior del recipiente es de 14 atmósferas cuando se alcanza el equilibrio: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$.

a) Calcula el valor de la presión parcial de $NO_2(g)$ en el equilibrio y el valor de las constantes K_c y K_p de la reacción.

b) ¿Aumentará la concentración de $NO_2(g)$ si se reduce el volumen del recipiente a la mitad?

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

a) Los moles de N_2O_4 que se introducen en el reactor son:

$$n(N_2O_4) = 207 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol } N_2O_4}{92 \text{ g}} = 2,25 \text{ moles } N_2O_4$$

Siendo x los moles de N_2O_4 que se ionizan, los moles al inicio y en el equilibrio de cada sustancia es:



Los moles totales en el equilibrio son: $n_t = 2,25 - x + 2x = 2,25 + x$, y como en el equilibrio la presión es de 14 atm, despejando los moles totales de la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo los valores de las variables y operando, se tiene:

$$n_t = 2,25 + x = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{14 \text{ atm} \cdot 5 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 330 \text{ K}} = 2,59, \rightarrow x = 2,59 - 2,25 = 0,34 \text{ moles.}$$

$$\text{La presión del } NO_2 \text{ es: } P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,68 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 330 \text{ K}}{5 \text{ L}} = 3,68 \text{ atm.}$$

$$\text{La concentración de los gases en el equilibrio es: } [N_2O_4] = \frac{(2,25 - 0,34) \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,38 \text{ M, y}$$

$$[NO_2] = \frac{2 \cdot 0,34 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,136 \text{ M.}$$

Llevando estos valores de concentración a la constante de equilibrio K_c y operando se tiene el valor: $K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{0,136^2}{0,38} = 0,049$.

De la relación entre las constantes de equilibrio K_c y K_p , se determina el valor de esta última:

$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$, y como $\Delta n = \text{moles productos} - \text{moles reactivos} = 2 - 1 = 1$, se tiene:

$$K_p = 0,049 \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 330)^1 = 1,326.$$

b) A una reducción de volumen del reactor, el sistema responde llevando el equilibrio en el sentido en el que aparece una disminución de materia o número de moles gaseosos, hacia la izquierda.

Luego, si se reduce el volumen del reactor a la mitad, la concentración de NO_2 se hace menor, disminuye.

Resultado: a) $P(NO_2) = 3,68 \text{ atm}$; $K_c = 0,049$; $K_p = 1,326$; b) Disminuye.

CUESTIÓN 2 B.- Determina la ecuación de velocidad de reacción, calcula el valor de la constante de velocidad, k , e indica sus unidades, para la reacción experimentada entre el flúor y el dióxido de cloro:

$F_2(g) + 2 ClO_2(g) \rightarrow 2 FClO_2(g)$, sabiendo que, a una temperatura determinada, la velocidad inicial de desaparición del flúor varía con las concentraciones iniciales de los reactivos en la forma que se indica en la tabla.

Experimento	$[F_2]_0 \text{ M}$	$[ClO_2]_0 \text{ M}$	Velocidad inicial ($M \cdot s^{-1}$)
1	0,10	0,010	$1,2 \cdot 10^{-3}$
2	0,10	0,040	$4,8 \cdot 10^{-3}$
3	0,20	0,010	$2,4 \cdot 10^{-3}$

Solución:

La ley de velocidad indica que $v = k \cdot [F_2]^\alpha \cdot [ClO_2]^\beta$.

Para determinar el orden del reactivo F_2 se toman las experiencias 1 y 3. Se observa, que al duplicar la concentración del reactivo F_2 , manteniendo constante la del ClO_2 , se duplica la velocidad, según indica, la experiencia 3. Dividiendo la expresión de la velocidad de la experiencia 3 entre la de 1, se halla el orden de reacción del reactivo F_2 :

Velocidad experi 1: $v_1 = k \cdot [F_2]^\alpha \cdot [ClO_2]^\beta$; velocidad experi 3: $v_3 = k \cdot [2 \cdot F_2]^\alpha \cdot [ClO_2]^\beta$

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

$$\frac{2,4 \cdot 10^{-3}}{1,2 \cdot 10^{-3}} = \frac{k \cdot 2^\alpha \cdot 0,1^\alpha \cdot 0,01^\beta}{k \cdot 0,1^\alpha \cdot 0,01^\beta} \rightarrow 2 = 2^\alpha \rightarrow \alpha = 1$$

El orden de reacción respecto al reactivo F_2 es 1.

En las experiencias 1 y 2, se observa que al mantener constante la concentración de F_2 , la velocidad se hace cuatro veces mayor al cuadruplicar la concentración de ClO_2 .

Dividiendo la expresión de la velocidad de la experiencia 2 entre la de 1, se obtiene el orden de reacción del reactivo ClO_2 :

Velocidad experi 1: $v_1 = k \cdot [ClO_2]^\beta \cdot [F_2]$; velocidad experi 2: $v_2 = k \cdot [4 \cdot ClO_2]^\beta \cdot [F_2]$

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

$$\frac{4,8 \cdot 10^{-3}}{1,2 \cdot 10^{-3}} = \frac{k \cdot 4^\beta \cdot 0,01^\beta \cdot 0,1}{k \cdot 0,01^\beta \cdot 0,1} \rightarrow 4 = 4^\beta \rightarrow \beta = 1.$$

El orden de reacción respecto al reactivo ClO_2 es 1.

La ecuación de la velocidad de reacción es $v = k \cdot [F_2] \cdot [ClO_2]$, y despejando k , sustituyendo valores y operando se obtienen las unidades de k :

$$k = \frac{v}{[F_2] \cdot [ClO_2]} = \frac{1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1,2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}.$$

PROBLEMA 3 A.- La determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , en un agua oxigenada puede llevarse a cabo en el laboratorio mediante la valoración denominada permanganimetría, de acuerdo con la siguiente reacción química:



a) Indica cuál es el material de laboratorio utilizado en dicha determinación e identifica dónde se colocaría la disolución de permanganato potásico y dónde se colocaría el agua oxigenada.

b) Indica cómo se lleva a cabo la detección del punto final de la valoración.

c) La valoración exacta de una disolución preparada diluyendo 2 mL de agua oxigenada con agua hasta alcanzar un volumen final de 20 mL consume, en el punto de equivalencia, 15 mL de una disolución acuosa de permanganato de potasio 0,01 M. Calcula la concentración de peróxido de hidrógeno en el agua oxigenada, expresando el resultado en gramos de peróxido de hidrógeno por litro de agua oxigenada.

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

1. En la bureta se aloja la disolución de permanganato de potasio.
2. En el Erlenmeyer se pone la muestra de agua oxigenada.
3. Pipeta aforada.
4. Probeta u otro material.

b) Como el $KMnO_4$ en su forma oxidada es de color violeta rojizo y en su forma reducida es incoloro, no es necesario utilizar un indicador.

Luego, al consumirse todo el H_2O_2 se alcanza el punto de equivalencia, una gota de más de $KMnO_4$ le mantiene en su estado oxidado, por lo que, la disolución adquiere un color violeta-rojizo.

c) Los moles de permanganato de potasio consumido en la valoración son:

$$15 \text{ mL disoluc. } KMnO_4 \cdot \frac{0,01 \text{ moles } KMnO_4}{1.000 \text{ mL disoluc}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles } KMnO_4$$

La estequiometría de la reacción de valoración indica que 2 moles de permanganato reaccionan con 5 moles de agua oxigenada, por lo que determinados los moles de permanganato consumidos, se conocen los moles de agua oxigenada valorados, y de ellos su concentración.

Los moles de H_2O_2 presentes en la muestra tomada son:

$$1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol } KMnO_4 \cdot \frac{5 \text{ moles } H_2O_2}{2 \text{ moles } KMnO_4} = 3,75 \cdot 10^{-4} \text{ moles de } H_2O_2, \text{ cuya concentración en los}$$

$$2 \text{ mL de disolución es: } [H_2O_2] = \frac{3,75 \cdot 10^{-4} \text{ moles}}{0,002 \text{ L}} = 0,188 \text{ moles} \cdot L^{-1} \text{ que en } g \cdot L^{-1} \text{ es:}$$

$$0,188 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot \frac{34 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 6,375 \text{ g} \cdot L^{-1}.$$

Resultado: c) $[H_2O_2] = 6,375 \text{ g} \cdot L^{-1}$.

PROBLEMA 3 B.- Para la determinación del contenido en ácido acético, CH_3COOH , de un vinagre comercial, 15 mL de vinagre se diluyen con agua hasta un volumen final de 50 mL. La neutralización exacta de esta disolución consume 7,5 mL de disolución acuosa de hidróxido de sodio, NaOH, 0,2 M.

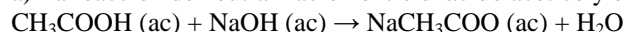
a) Calcula la concentración del ácido acético en el vinagre comercial, expresando el resultado en % en masa (considera la densidad de la disolución de vinagre como de $1 \text{ g} \cdot mL^{-1}$).

b) Indica dónde se aloja el indicador durante la valoración y justifica, de forma razonada, si sería adecuado utilizar el Naranja de Metilo como indicador para detectar el punto final de la valoración.

DATOS: Intervalo de pH del Naranja de Metilo: 3,2–4,4; $A_r(C) = 12 \text{ u}$; $A_r(H) = 1 \text{ u}$; $A_r(O) = 16 \text{ u}$.

Solución:

a) La reacción de neutralización entre el ácido acético y el hidróxido de sodio es:



Los moles de NaOH que se consumen en la neutralización son:

$$n(NaOH) = M \cdot V = 0,2 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,0075 \text{ L} = 0,0015 \text{ moles.}$$

Como la estequiometría indica que un mol de ácido reacciona con un mol de base, los moles de ácido acético en la muestra son 0,0015 moles, que al encontrarse disueltos en un volumen de 15 mL, presenta una concentración:

$$[CH_3COOH] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,0015 \text{ moles}}{0,015 \text{ L}} = 0,1 \text{ M, que expresada en tanto por ciento en masa es:}$$

$$\frac{0,1 \text{ moles}}{1 \text{ L vinagre}} \cdot \frac{60 \text{ g acético}}{1 \text{ mol acético}} \cdot \frac{1 \text{ L vinagre}}{1.000 \text{ g vinagre}} \cdot 100 = 0,6 \text{ \%}.$$

b) El indicador se aloja en el Erlenmeyer durante la valoración.

En el punto de equivalencia reacciona todo el ácido y la base, formándose la sal $NaCH_3COO$, de la que el catión Na^+ , ácido conjugado extremadamente débil de la base muy fuerte NaOH no se hidroliza, mientras que el anión CH_3COO^- , base conjugada relativamente fuerte del ácido débil HCH_3COO , se hidroliza aceptando protones del agua para formar iones hidróxidos, que proporciona a la disolución un pH básico ($pH > 7,0$). Luego, el indicador naranja de metilo no es válido para esta valoración.

Resultado: a) $[CH_3COOH] = 0,1 \text{ M} = 0,6 \text{ \%}$; b) No es válido.

CUESTIÓN 4 A.- a) Deduce y representa la estructura de Lewis de la molécula de SF_2 , e indica, justificándolo en base a su geometría molecular deducida según la TRPECV, si se trata de una molécula polar o apolar.

b) Escribe las configuraciones electrónicas de los elementos F y Na e indica a qué bloque y periodo de la tabla periódica pertenece cada uno de ellos. Ordena, de forma razonada, los dos elementos, F y Na, de mayor a menor radio atómico.

DATOS: S ($Z = 16$); F ($Z = 9$). Electronegatividad: $\chi(S) = 2,58$; $\chi(F) = 3,98$. Na ($Z = 11$).

Solución:

a) Para poder representar las estructuras de Lewis hay que determinar, los electrones de la capa de valencia de cada átomo: S ($Z = 16$): $3s^2 3p^4$; F ($Z = 9$): $2s^2 2p^5$ y los siguientes números:

1°.- Número total de electrones de valencia, **n**, considerando cada átomo con estructura de gas noble.

2°.- Número total de electrones de valencia, **v**, de cada átomo.

3º.- Número de electrones compartidos, **c**, restando **v** de **n**: $c = n - v$.

4º.- Número de electrones libres o no compartidos, **s**, restando **c** a **v**: $s = v - c$.

El átomo central de la molécula es el S el SF₂.

Para la molécula SF₂ los números **n**, **v**, **c** y **s** son:

$n = 8 e^- (1 S) + 2 \cdot 8 e^- (2 F) = 24 e^- = 12$ pares; $v = 6 e^- (1 S) + 2 \cdot 7 e^- (2 F) = 20 e^- = 10$ pares;

$c = n - v = 24 e^- - 20 e^- = 4 e^- = 2$ pares; $s = v - c = 20 e^- - 4 e^- = 16 e^- = 8$ pares.

Situando los pares de electrones alrededor del átomo central exterior, se obtiene la estructura de Lewis de la molécula:



Según la teoría TRPECV, los pares de electrones enlazantes y libres que rodean al átomo central, se orientan en el espacio alejándose entre sí lo más posible para que las repulsiones entre ellos sean mínimas, dependiendo la geometría molecular, de la orientación que se adopta. La geometría de la molécula es angular:



La molécula de SF₂ presenta dos enlaces covalentes idénticos S—F, y al ser la diferencia de electronegatividad entre el átomo de S y el F de 1,4, ello hace que el enlace entre ambos átomos sea covalente polar, $\delta^+S - \delta^-F$, y debido a la geometría molecular angular, el momento dipolar resultante de los momentos dipolares de los enlaces es mayor que cero, por lo que la molécula de SF₂ es de naturaleza polar.

b) La configuración electrónica de los elementos Na y F es: F = $1s^2 2s^2 2p^5$ grupo 17 periodo 2; Na = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ grupo 1 periodo 3.

El radio aumenta al bajar en un grupo y disminuye al avanzar en un periodo, por lo que, al encontrarse el átomo de F en el extremo derecho del 2º período, la atracción de la carga nuclear es más intensa sobre los electrones de la capa de valencia provocando una contracción del volumen del átomo, mayor que la del átomo de Na, que al encontrarse al principio del período 3º y más bajo en su grupo, la fuerza atractiva de la carga nuclear es menos intensa, lo que pone de manifiesto que el radio del átomo de flúor, F, es menor que el del átomo de sodio, Na.

CUESTIÓN 4 B.- a) Explica, justificando la respuesta, las variaciones observadas en las propiedades de las siguientes sustancias:

a) El I₂ (masa molar = 253,8 g · mol⁻¹ es un sólido a temperatura ambiente, mientras que el Cl₂ (masa molar = 70,9 g · mol⁻¹ es un gas.

b) La temperatura de ebullición del H₂O es 100 °C mientras que la del H₂S es -60°C.

c) Dados los siguientes números cuánticos n = 4 y ml = -3, indica, justificando la respuesta:

- 1) El valor del número cuántico l;**
- 2) La notación del subnivel electrónico;**
- 3) El número de orbitales en el subnivel;**
- 4) El número máximo de electrones en el subnivel.**

Solución:

a) El I₂ y el Cl₂ son moléculas covalentes, por lo que sus uniones moleculares se realizan a través de fuerzas de Van der Waals, tipo dipolo instantáneo-dipolo inducido por ser moléculas apolares.

Estas fuerzas de dispersión de London se incrementan con el tamaño de la molécula, por lo que el I₂, que posee un mayor tamaño, es sólido a temperatura ambiente, y el Cl₂ es gas a igual temperatura.

b) Un compuesto molecular pasa a gas cuando se vencen las fuerzas intermoleculares que las unen. Por tanto, a mayor intensidad de estas fuerzas mayor es la temperatura de ebullición. Para el H₂O los enlaces o puentes de hidrógeno entre las moléculas son mucho más fuertes que las fuerzas de Van der Waals en el SH₂, lo que pone de manifiesto su mayor punto de ebullición.

c) 1) Para el valor **n** = 4 los valores de **l** van de 0 a n - 1, los de **ml** van desde -l a + l pasando por 0. Luego, para un valor de **ml** = - 3, el valor de **l** es 3, su valor más alto.

2) Para **n** = 4 y **l** = 3, el subnivel electrónico que le corresponde es el 4f.

3) El número de orbitales en el subnivel es 7.

4) Puesto que en cada orbital pueden alojarse, como máximo, 2 electrones, el número máximo de electrones en el subnivel es 14.

CUESTIÓN 5 A.- a) Indica, razonadamente, qué elemento, Na o Cl, tendrá el mayor valor de la primera energía de ionización.

