

- CUESTIÓN 1A.- Las especies A^- y B^{2+} tienen la misma configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$**
- a) ¿Se podrá afirmar que A^- y B^{2+} tienen igual número de protones? Justifica la respuesta.
- b) Razona, en base a sus configuraciones electrónicas, el grupo y periodo al que pertenecen A y B
- c) Justifica cuál de ellos tendrá una mayor electroafinidad (afinidad electrónica)
- d) Nombra o formula los siguientes compuestos:
- 1) H_3PO_4 2) Fe_2O_3 3) $Co(OH)_3$ 4) Ácido nitroso [hidrogeno(dioxidonitrato)]
- 5) Sulfato de sodio (tetraoxidosulfato de disodio)

Solución:

a) Al ser especies pertenecientes a átomos de elementos distintos, no pueden tener el mismo número de protones. De otra parte, al ser el átomo del que procede cada especie eléctricamente neutro (cargas positivas de protones igual a cargas negativas de electrones), ello pone de manifiesto que el número de protones es el mismo que el de electrones, luego, en sus configuraciones se puede observar que la afirmación es falsa:

A ($Z = 17$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$; 17 protones; B ($Z = 20$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$; 20 protones.

b) De la configuración electrónica de cada elemento expuesta en el apartado anterior, se determina que el elemento A se encuentra situado en el período 3º, grupo 17 de la tabla periódica, y el B se sitúa en el período 4º grupo 2.

c) Afinidad electrónica es la energía que se desprende cuando un átomo neutro, gaseoso y en su estado electrónico fundamental, acepta un electrón en su nivel más externo, para convertirse en un anión gaseoso en su estado electrónico fundamental. Es la propiedad periódica que mide la tendencia de un átomo para formar un anión.

Es obvio que mientras mayor sea la ocupación del orbital de valencia p, mayor será la afinidad electrónica de un elemento, pues de esta forma adquiere estructura electrónica de gas noble muy estable. Por ello, al avanzar en un período de izquierda a derecha aumenta esta propiedad, y aunque la especie A^- se encuentre en el período 3 y la B^{2+} en el 4, por estar más a la derecha en su período la especie A^- y más a la izquierda en el suyo la B^{2+} , es la A^- , por tener más electrones en el orbital 3p la especie con mayor afinidad electrónica.

d) 1) Ácido ortofosfórico; 2) Óxido de hierro (III); 3) Hidróxido de cobalto (III); 4) HNO_2 ; 5) Na_2SO_4 .

CUESTIÓN 3A.- En un recipiente de 10 litros se introducen 0,61 moles de CO_2 y 0,39 moles de H_2 . Tras calentarlo a $1.250^\circ C$ se establece el siguiente equilibrio:



Cuando se analiza la mezcla gaseosa, se encuentran 0,35 moles de CO_2 .

- a) Calcula la composición molar de la mezcla gaseosa en el equilibrio.
- b) El valor de la constante de equilibrio K_c .
- c) Si experimentalmente se comprueba que la reacción es de orden 1 para el CO_2 y de orden 2 para el H_2 , escribe la expresión de la ecuación cinética (velocidad de reacción)

Solución:

a) Si en el equilibrio hay 0,35 moles de CO_2 y se introdujo 0,61 moles, se deduce que han reaccionado 0,26 moles de CO_2 y de H_2 , y son los que se han formado de CO y H_2O , luego, la composición de los gases en el equilibrio es:

$CO_2 = 0,35$ moles; $H_2 = 0,13$ moles; $CO = H_2O = 0,26$ moles.

b) La concentración de cada gas en el equilibrio es:

$$[CO_2] = \frac{0,35 \text{ moles}}{10 L} = 0,035 M; \quad [H_2] = \frac{0,13 \text{ moles}}{10 L} = 0,013 M;$$

$$[CO] = [H_2O] = \frac{0,26 \text{ moles}}{10 L} = 0,026 M.$$

Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio y operando se tiene el valor de K_c :

$$K_c = \frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]} = \frac{(0,026 M)^2}{0,035 M \cdot 0,013 M} = 1,48.$$

$$c) v = k \cdot [CO_2] \cdot [H_2]^2.$$

Resultado: a) $CO_2 = 0,35$ moles; $H_2 = 0,13$ moles; $CO = H_2O = 0,26$ moles; b) $K_c = 1,48$.

PROBLEMA 3B.- Se disuelve hidróxido de cobre (II) [dihidróxido de cobre] en agua hasta obtener una disolución saturada a una temperatura dada. La concentración de iones hidróxidos, OH^- , en la disolución es $2,29 \cdot 10^{-7} M$. Calcula:

- La concentración molar de iones Cu^{2+} de esta disolución.
- El valor de la constante del producto de solubilidad a esa temperatura.
- Razona qué sucederá si a la disolución le añadimos una cierta cantidad de una sal muy soluble como cloruro de cobre (II) [dicloruro de cobre]

Solución:

a) La ecuación de ionización del hidróxido de cobre (II) es: $Cu(OH)_2 \leftrightarrow Cu^{2+} + 2 OH^-$.

Si la solubilidad de los iones OH^- es $2,29 \cdot 10^{-7} M$, se tiene que al producirse 2 moles de OH^- por cada mol de hidróxido, se deduce que la solubilidad, S , del hidróxido y la del catión Cu^{2+} es:

$$2,29 \cdot 10^{-7} = 2 \cdot S \rightarrow S = \frac{2,29 \cdot 10^{-7} M}{2} = 1,145 \cdot 10^{-7} M.$$

b) Conocida la solubilidad de cada especie en el equilibrio, sustituyéndolas en la expresión de producto de solubilidad y operando se tiene: $K_{ps} = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3 = 4 \cdot (1,145 \cdot 10^{-7})^3 = 6,0 \cdot 10^{-21}$.

c) Si se le añade cloruro de cobre (II), se incrementa la concentración de Cu^{2+} , por lo que el equilibrio responde a esta alteración, desplazándose hacia la izquierda, hacia la formación del compuesto poco soluble, disminuyendo la solubilidad del hidróxido de cobre (II).

Resultado: a) $S = 1,145 \cdot 10^{-7} M$; b) $K_{ps} = 6,0 \cdot 10^{-21}$; c) Hacia la izquierda.

PROBLEMA 4A.- Para una disolución acuosa 0,1 M de NaOH. Calcula:

- El pH de la disolución.
- El valor de pH obtenido cuando a 500 mL de la disolución anterior le añadimos 100 mL de HCl 0,1M.
- El volumen de ácido o base 0,1 M que hay que añadir a la disolución del apartado b) para su neutralización completa.

Solución:

a) La base es muy fuerte y se encuentra totalmente ionizada, siendo su equilibrio de ionización: $NaOH \leftrightarrow Na^+ + OH^-$, siendo la concentración de iones hidróxidos la misma que la de la base, es decir, $[OH^-] = 0,1 M$, por lo que el pOH de la disolución es:

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 0,1 = 1, \text{ y el } pH = 14 - pOH = 14 - 1 = 13.$$

b) La reacción de neutralización que se produce es: $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$.

La ecuación pone de manifiesto que un mol de base reacciona con un mol de ácido, es decir, la estequiometría de la reacción es 1 a 1, por lo que conociendo los moles de base y ácido que reaccionan, se sabrá si la disolución es ácida, básica o neutra.

$$\text{Moles de base: } n(NaOH) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,5 L = 0,05 M;$$

$$\text{Moles de ácido: } n'(HCl) = M' \cdot V' = 0,1 \text{ moles} \cdot L^{-1} \cdot 0,1 L = 0,01 M.$$

Como hay más moles de base que de ácido, la disolución será básica. Los moles de base que hay en exceso son $0,05 \text{ moles} - 0,01 \text{ moles} = 0,04 \text{ moles}$, que proporciona a la disolución la

$$\text{concentración: } [OH^-] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,04 \text{ moles}}{0,6 L} = 0,067 M, \text{ siendo el pOH de la disolución:}$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 0,067 = 1,17, \text{ y el } pH = 14 - pOH = 14 - 1,17 = 12,85.$$

c) Como en la disolución anterior hay un exceso de 0,04 moles de base, hay que añadir 0,04 moles de ácido para conseguir la neutralización completa de la disolución, siendo el volumen en el que se encuentran estos moles de ácido:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}}, \text{ de donde, } V = \frac{\text{moles}}{\text{Molaridad}} = \frac{0,04 \text{ moles}}{0,1 \text{ M}} = 0,4 \text{ L} = 400 \text{ mL de HCl.}$$

Resultado: a) pH = 13; b) pH = 12,85; c) V = 0,4 L = 400 mL.

PROBLEMA 4 B.- Se añaden 7,0 g de amoníaco a la cantidad de agua necesaria para obtener 500 mL de disolución. Calcula:

a) El grado de disociación del amoníaco.

b) El pH de la disolución resultante.

DATOS. $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$; Masas atómicas: H = 1 u.; N = 14 u.

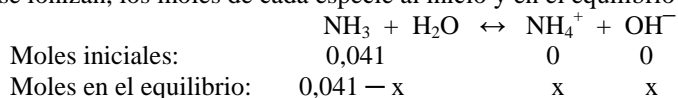
Solución:

a) Los moles de NH_3 que se añaden a los 500 mL de H_2O son:

$$n(\text{NH}_3) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{7 \text{ g}}{17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,041 \text{ moles, y la concentración de la disolución es:}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,041 \text{ moles}}{0,5 \text{ L}} = 0,021 \text{ M.}$$

El equilibrio de disociación de la base es: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, y siendo x los moles de NH_3 que se ionizan, los moles de cada especie al inicio y en el equilibrio son:



La concentración en el equilibrio de cada especie es:

$$[\text{NH}_3] = \frac{(0,041 - x) \text{ moles}}{0,5 \text{ L}}; \quad [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = \frac{x \text{ moles}}{0,5 \text{ L}}.$$

Llevando estas concentraciones a la constante de equilibrio K_b se tiene:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{\frac{x^2}{0,5^2}}{(0,041 - x)} \Rightarrow \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot (0,041 - x)}{0,5} = \frac{x^2}{0,5^2}, \text{ que despreciando } x \text{ por ser}$$

mucho menor que 0,041 y operando, se obtiene el valor: $x = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,041 \cdot 0,5} = 6,07 \cdot 10^{-4}$ moles, por

lo que el grado de ionización es: $\alpha = \frac{0,000607 \text{ moles}}{0,041 \text{ moles}} \cdot 100 = 1,48 \%$.

b) El pH de la disolución es: $\text{pH} = 14 - \log [\text{OH}^-] = 14 - \log \frac{0,000607 \text{ moles}}{0,5 \text{ L}} = 14 - 2,9 = 11,1.$

Resultado: a) $\alpha = 0,0148 = 1,48 \%$; b) pH = 11,1.

CUESTIÓN 5A.- Para la siguiente reacción de oxidación-reducción:



a) ¿Qué especie es la oxidante y cuál la reductora? ¿Qué especie se oxida y cuál se reduce?

b) Ajusta la reacción iónica por el método del ion-electrón.

c) Ajusta la reacción molecular.

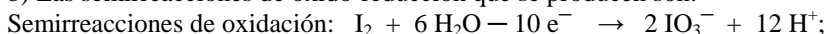
Solución:

a) Especie oxidante es la que provoca la oxidación de otra reduciéndose ella. En este caso la especie oxidante es el HNO_3 .

Especie reductora es la que provoca la reducción de otra oxidándose ella. Aquí es el I_2 .

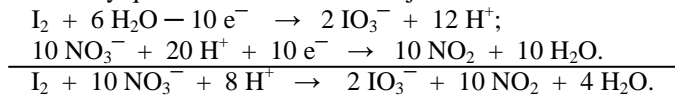
La especie que se oxida es el I_2 y la que se reduce es el HNO_3 .

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



Semirreacción de reducción: $\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Multiplicando por 10 la semirreacción de reducción y sumando ambas, se anulan los electrones intercambiados y queda la ecuación iónica ajustada:



c) Completando la reacción iónica con las especies que faltan, se obtiene la ecuación molecular ajustada: $\text{I}_2 + 10 \text{HNO}_3 \rightarrow 2 \text{HIO}_3 + 10 \text{NO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$.

PROBLEMA 5B.- a) ¿Cuánto tiempo es necesario para que se deposite en el cátodo todo el oro contenido en un litro de disolución 0,1 M de cloruro de oro (III) [tricloruro de oro] si se emplea una corriente de 2,5 A?

b) ¿Qué volumen de cloro, medido a una presión de 740 mm de Hg y 25°C, se desprenderá en el ánodo?

DATOS. $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $1 \text{ atm.} = 760 \text{ mm de Hg}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $A_r(\text{Au}) = 196,9 \text{ u}$.

Solución:

a) La masa de Au^{3+} contenida en 1 L de disolución de AuCl_3 es:

$$\text{masa Au}^{3+} = M \cdot V \cdot \text{masa molar} = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 1 \text{ L} \cdot \frac{197 \text{ g Au}}{1 \text{ mol Au}} = 19,7 \text{ g de Au}^{3+}$$

A partir de la ecuación deducida de las leyes de Faraday, se determina el tiempo que se emplea en depositar el oro en el cátodo:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \Rightarrow t = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot I} = \frac{19,7 \text{ g} \cdot 3 \cdot 96500 \text{ A} \cdot \text{s}}{197 \text{ g} \cdot 2,5 \text{ A}} = 11.580 \text{ s} = 3,217 \text{ h}.$$

b) Masa de cloro desprendida en el ánodo es:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{71 \text{ g} \cdot 2,5 \text{ A} \cdot 11.580 \text{ s}}{3 \cdot 96.500 \text{ A} \cdot \text{s}} = 7,1 \text{ g}, \text{ a los que corresponden los moles:}$$

$$n = \frac{7,1 \text{ g}}{71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,1 \text{ moles Cl}_2 \text{ que ocupan el volumen:}$$

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,1 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot 760 \text{ mm Hg}}{740 \text{ mm Hg}} = 2,51 \text{ L}.$$

Resultado: a) $t = 11.580 \text{ s} = 3,217 \text{ h}$; b) $V = 2,51 \text{ L}$.