

## OPCIÓN A

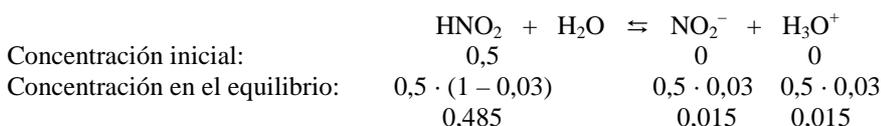
**PROBLEMA 2.-** Se tiene una disolución 0,5 M de ácido nitroso,  $\text{HNO}_2$ , ácido débil que se encuentra ionizado un 3 %. Calcula:

- La concentración de iones nitrito en esta disolución.
- La constante de acidez del ácido nitroso.
- El pH resultante al añadir 3 L de agua a 1 L de la disolución anterior.

Solución:

a) El equilibrio de ionización es  $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$ , y al ser 0,03 el tanto por uno de ionización, la concentración de iones nitrito en el equilibrio es:  $[\text{NO}_2^-] = 0,5 \cdot 0,03 = 0,015 \text{ M}$ .

b) Las concentraciones al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:

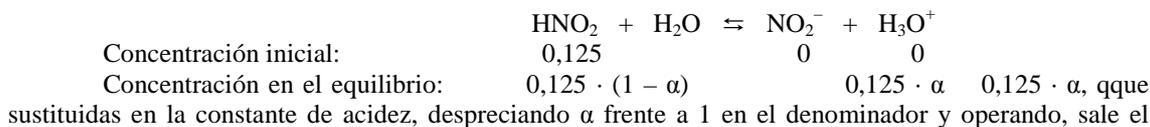


que llevadas a la constante ácida,  $K_a$ , y operando, se obtiene el valor:

$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{0,015^2 \text{ M}^2}{0,5 \text{ M}} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

c) En 1 L de disolución inicial hay disueltos 0,5 moles, y si se le añaden 3 L de agua, la nueva concentración de la disolución es  $\frac{0,5 \text{ moles}}{4 \text{ L}} = 0,125 \text{ M}$ .

Al variar el coeficiente de ionización con la concentración, llamándolo  $\alpha$ , la concentración de las distintas especies en el equilibrio son:



sustituidas en la constante de acidez, despreciando  $\alpha$  frente a 1 en el denominador y operando, sale el valor:  $K_a = \frac{[\text{NO}_2^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]} \Rightarrow 4,5 \cdot 10^{-4} = \frac{0,125^2 \cdot \alpha^2}{0,125 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{4,5 \cdot 10^{-4}}{0,125}} = 6 \cdot 10^{-2}$ , siendo la

concentración de iones oxonio  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,06 \cdot 0,125 = 0,0075 \text{ M}$ , y el pH de la disolución:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,0075 = 2,125$$

**Resultado:** a)  $[\text{NO}_2^-] = 0,015 \text{ M}$ ; b)  $K_a = 4,5 \cdot 10^{-4}$ ; c)  $\text{pH} = 2,125$ .

**CUESTIÓN 1.-** De las siguientes configuraciones electrónicas de átomos en estado fundamental:

- $1s^2 2s^2 2p^7$ ;
- $1s^2 2s^3$ ;
- $1s^2 2s^2 2p^5$ ;
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ .

Indica justificadamente:

- Cuáles son posibles y de qué elementos se trata.
- El estado de oxidación más probable de los elementos cuya configuración electrónica sea correcta.
- La fórmula del compuesto que se formará cuando se combinen los elementos del apartado anterior y el carácter iónico o covalente del mismo.

Solución:

a) Las configuraciones electrónicas a) y b) son imposibles por no cumplir el principio de exclusión de Pauli: "En un átomo no pueden existir dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales".

En la configuración a), en los tres orbitales 2p sólo pueden existir 6 electrones, 2 en cada uno de los orbitales, y al existir 7 electrones, ello indica que en uno de los orbitales 2p hay situado 3 electrones,

por lo que 2 de ellos han de tener el mismo número cuántico  $m_s$ ,  $+\frac{1}{2}$  o  $-\frac{1}{2}$ .

Lo mismo le ocurre a la configuración b), pues en un orbital s sólo pueden existir 2 electrones y aquí aparecen 3, lo que pone de manifiesto que 2 de los electrones tienen, al igual que en el caso anterior, el mismo número cuántico  $m_s$ .

b) El estado de oxidación de un elemento es la carga que tendría el elemento en estado iónico, es decir, cuando gana o cede electrones en la formación de un compuesto.

El elemento con configuración electrónica c) (halógena), acepta un electrón y forma el anión haluro, fluoruro  $F^-$ , siendo su número de oxidación  $-1$ .

Por el contrario, la configuración electrónica d) (alcalina), cede un electrón y forma el catión sódico,  $Na^+$ , siendo  $+1$  su número de oxidación.

En ambos casos, tanto el anión como el catión presentan la configuración electrónica del gas noble neón, Ne.

c) El compuesto que se forma al unirse los elementos con configuraciones electrónicas correctas es el NaF. Este compuesto, formado por iones positivos y negativos, está constituido por una red cristalina iónica debido a las fuerzas electrostáticas que se producen entre los iones.

**CUESTIÓN 2.- Indica los valores posibles de los números cuánticos del electrón diferenciador del arsénico, sabiendo que el número atómico de este elemento es 33.**

Solución:

La configuración electrónica del elemento arsénico es: As ( $Z = 33$ ):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$ , siendo el electrón diferenciador (el electrón demás con respecto al elemento anterior en la tabla periódica), uno de los electrones 4p. Los números cuánticos pertenecientes a este electrón son:  $n = 4$ ;  $l = 1$ ;  $m_l =$  uno de los valores  $-1, 0, +1$ ;  $m_s =$  uno de los valores  $\pm \frac{1}{2}$ .

### OPCIÓN B

**PROBLEMA 1.- El ácido clorhídrico concentrado reacciona con dióxido de manganeso,  $MnO_2$ , para dar cloro elemental, dicloruro de manganeso y agua.**

a) Ajusta la ecuación por el método del ión-electrón.

b) Calcula el volumen de ácido clorhídrico que será necesario para hacer reaccionar completamente 1 g de dióxido de manganeso, si el ácido tiene una riqueza del 35 % en masa y su densidad es de  $1,17 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ .

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

Solución:

La ecuación correspondiente a la reacción es  $\text{HCl} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , en la que parte del cloruro se oxida a cloro elemental y el manganeso (IV) se reduce a manganeso (II). Las ecuaciones de las semirreacciones de oxidación-reducción son:

Semirreacción de oxidación:  $2 \text{Cl}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$

Semirreacción de reducción:  $\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Sumando ambas semirreacciones para eliminar los electrones intercambiados, se obtiene la ecuación iónica ajustada:

$2 \text{Cl}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$

$\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

$\text{MnO}_2 + 2 \text{Cl}^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ , y llevando los coeficientes a la ecuación molecular, queda esta ajustada:  $4 \text{HCl} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

b) La concentración molar de 1 L de disolución de HCl es:

$$1,17 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1.000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{35 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 11,22 \text{ M.}$$

Los moles de dióxido de manganeso que se consumen son  $1 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{87 \text{ g}} = 0,0115 \text{ moles}$ .

Al consumirse en la reacción 4 moles de HCl por mol de  $\text{MnO}_2$ , se deduce fácilmente que los moles de ácido que se gastan son  $0,0115 \text{ moles} \cdot 4 = 0,046 \text{ moles}$  de HCl, los cuáles han de encontrarse

disueltos en el volumen de disolución que se tome. Despejando el volumen de la definición de molaridad, sustituyendo valores y operando, sale:

$$V = \frac{\text{moles}}{\text{Molaridad}} = \frac{0,046 \text{ moles}}{11,22 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,0041 \text{ L} = 4,1 \text{ mL de HCl.}$$

**Resultado: b) V = 4,1 mL.**

**CUESTIÓN 2.- Se tiene una disolución acuosa de ácido débil HA. Indica razonadamente la verdad o falsedad de los siguientes enunciados:**

- a)  $[\text{HA}] < [\text{A}^-]$ .
- b)  $[\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ M}$ .

Solución:

a) Si el ácido es débil, su ionización es pequeña, por lo que, la concentración del ácido ha de ser superior a la del anión en el equilibrio, luego, se cumple el enunciado.

b) En el equilibrio de ionización del ácido, la concentración de iones oxonio es también pequeña, pero siempre superior a  $10^{-7}$ , y como en toda disolución, de un ácido o una base, ha de cumplirse el producto iónico del agua, se comprende que la concentración de iones hidróxido ha de ser inferior a  $10^{-7}$

M. En efecto, ha de cumplirse que  $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ , de donde,  $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ , y si  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$ ,

siempre se cumple que  $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}} < 10^{-7} \text{ M}$ .

**CUESTIÓN 3.- Una reacción es espontánea a altas temperaturas y no lo es a bajas temperaturas. Justifica los signos positivo o negativo, de los valores de su variación de entalpía,  $\Delta H$ , y de su variación de entropía,  $\Delta S$ .**

Solución:

La espontaneidad de una reacción se debe al valor negativo de su energía de Gibbs, que se determina por la expresión  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$ .

Si la reacción es espontánea a altas temperaturas es debido a que, tanto la variación de entalpía como la de entropía son positivas, cumpliéndose además que el valor absoluto de  $\Delta H$  es menor que el de  $T \cdot \Delta S$ , es decir, el valor de la variación de entalpía es menor que el valor de la variación de entropía por la temperatura, por lo que, al restar  $T \cdot \Delta S$  a  $\Delta H$ , el valor es siempre negativo.

A bajas temperaturas se cumple que, el producto de la temperatura por la variación de entropía es menor que el valor de la variación de entalpía, y por ello, la diferencia entre  $\Delta H$  y  $T \cdot \Delta S$  es positiva.