

UNIVERSIDADES DE CASTILLA-LEÓN/P.A.U.–LOGSE–JUNIO 2020/ENUNCIADOS

CUESTIÓN 1.- Dados los elementos A ($Z = 17$), B ($Z = 19$) y C ($Z = 20$), responde a las siguientes cuestiones:

- Escribe sus configuraciones electrónicas ordenadas.
- Ordena razonadamente estos elementos según el valor creciente del tamaño de sus átomos.
- Razona cual será el ión más estable para cada uno de esos átomos.
- Escribe la fórmula de un compuesto que contenga solamente los elementos A y C. Indica cual será el tipo de enlace que explique mejor sus propiedades.

Solución:

a) La configuración electrónica de los elementos propuestos es:

A ($Z = 17$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, cloro, (Cl);

B ($Z = 19$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, potasio, (K);

C ($Z = 20$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$, calcio, (Ca).

b) De las configuraciones electrónicas se deduce que el elemento, A, se encuentran en el período 3° , $n = 3$, mientras que los elementos B y C pertenece al 4° período, $n = 4$.

El radio de los átomos disminuye al avanzar en un período de izquierda a derecha. Ello se debe a que al aumentar la carga nuclear y situarse el electrón diferenciador (electrón demás que tiene un átomo respecto al anterior en el período) en el mismo nivel energético, aumenta la fuerza atractiva núcleo-electrón diferenciador, lo que provoca una contracción de su volumen y, por ello, una disminución del radio atómico.

Al bajar en un grupo se incrementa el radio atómico, lo que se debe a que, aunque la carga nuclear va creciendo, los electrones se van situando en niveles cada vez más alejados del núcleo y, por ello, la fuerza atractiva núcleo-electrón va haciéndose cada vez menor y ello provoca el efecto citado.

De lo expuesto se deduce que el átomo de menor tamaño es el A (cloro, Cl), le sigue el B (potasio, K) y el de mayor volumen es el C (calcio, Ca). Es decir, $Cl < K < Ca$.

c) Al tratarse de un elemento halógeno, Cl, uno alcalino, el K y un alcalinotérreo, el primero tiende a completar su última capa aceptando un electrón y transformándose en el anión cloruro, con configuración electrónica estable del gas noble Argón, Ar, Cl^- ; El potasio tiende a alcanzar la misma configuración electrónica estable del gas noble anterior, el argón, Ar, cediendo el único electrón de su capa de valencia, convirtiéndose en el catión potasio, K^+ ; Por la misma razón, pero cediendo los dos electrones de su capa de valencia, el calcio se transforma en el catión calcio, Ca^{2+} .

d) Un compuesto formado por los elementos A y C, Cl y Ca es el de fórmula $CaCl_2$.

Por tratarse de la unión de dos iones con cargas opuestas, el enlace que se produce al formarse es el enlace iónico.

PROBLEMA 1.- Cada comprimido de aspirina contiene 0,5 g de ácido acetilsalicílico, un ácido monoprótico débil de fórmula $C_9O_4H_8$ (de forma simplificada HA). Se disuelve un comprimido de aspirina en agua hasta formar 200 mL de disolución, se mide su pH y resulta ser 2,65.

- Determina el valor de la constante de acidez de dicho ácido.
- Explica si el pH de una disolución de la sal sódica del ácido acetilsalicílico es menor, igual o mayor que 7. Escribe los equilibrios necesarios para su explicación.

Solución:

$M(C_9O_4H_8) = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) La concentración inicial de la disolución es:
$$M = \frac{0,5 \text{ g}}{\frac{180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,2 \text{ L}}} = 0,0139 \text{ M.}$$

Si el pH de la disolución es 2,65, ello indica que la concentración de iones oxidrilos, H_3O^+ , y el anión, $C_9O_4H_7^-$, tienen como valor: $[C_9O_4H_7^-] = [H_3O^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,65} = 10^{0,35} \cdot 10^{-3} = 2,24 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Luego, la concentración de cada especie en el equilibrio es:

$C_9O_4H_8 + H_2O \rightleftharpoons C_9O_4H_7^- + H_3O^+$

Concentración en el equilibrio: $0,0139 - 0,00224 \qquad 0,00224 \qquad 0,00224$
 $0,0117$

Sustituyendo las concentraciones en la constante K_a del ácido acetilsalicílico y operando se tiene su valor: $K_a = \frac{[C_9O_4H_7^-] \cdot [H_3O^+]}{[C_9O_4H_8]} = \frac{(2,24 \cdot 10^{-3})^2}{0,0117} = 4,3 \cdot 10^{-4}$.

b) La sal sódica se encuentra totalmente ionizada en disolución, y sus iones presentan distintos comportamientos. Así, el catión sodio, Na^+ , es el ácido conjugado extremadamente débil, de la base muy fuerte NaOH, y no sufre hidrólisis en disolución, mientras que el anión, $C_9O_4H_7^-$, es una base conjugada relativamente fuerte del ácido débil $C_9O_4H_8$, y en disolución sufre hidrólisis según el equilibrio:

$C_9O_4H_7^- + H_2O \rightleftharpoons C_9O_4H_8 + OH^-$, y la producción del ión hidróxido es lo que hace que el pH de la disolución sea superior a 7.

Resultado: a) $K_a = 4,3 \cdot 10^{-4}$; b) $pH > 7$.

PROBLEMA 2.- Se introduce fosgeno ($COCl_2$) en un recipiente vacío de 2 L a una presión de 0,82 atm y a una temperatura de 227 °C, produciéndose su descomposición según el equilibrio:

$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$. Sabiendo que en estas condiciones el valor de K_p vale 0,189, calcula:

- La concentración inicial del fosgeno.
- Las concentraciones de todas las especies en el equilibrio.
- La presión parcial de cada uno de los componentes en el equilibrio.

Solución:

c) Llamando n_t a los moles totales en el equilibrio, despejándolo de la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo valores y operando, se tiene el valor:

$$P \cdot V = n_t \cdot R \cdot T \Rightarrow n_t = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,82 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}} = 0,04 \text{ moles}$$

La presión total en el equilibrio es la suma de las presiones parciales de las sustancias que lo forman, es decir, $P_t = P_p(COCl_2) + P_o(CO) + P_p(Cl_2)$ y como en el equilibrio las presiones parciales del CO y Cl_2 son iguales, se cumple que $P_t = P_p(COCl_2) + 2 \cdot P_o(CO)$, de donde $P_p(COCl_2) = P_t - 2 \cdot P_p(CO) = 0,82 \text{ atm} - 2 \cdot P_o(CO)$.

Llevando las presiones parciales a la ecuación de equilibrio K_p y operando aparece una ecuación de segundo grado cuya resolución proporciona el valor que se busca.

$$K_p = \frac{P_p(CO) \cdot P_p(Cl_2)}{P_p(COCl_2)} \Rightarrow 0,189 = \frac{P_p^2(CO)}{0,82 - 2 \cdot P_p(CO)} \Rightarrow P_p^2(CO) + 2 \cdot 0,189 \cdot P_p(CO) - 0,155 = 0, \text{ que}$$

resuelta produce el único resultado válido $P_p(CO)$:

$$P_p(CO) = P_p(Cl_2) = 0,25 \text{ atm}, \text{ por lo que } P_p(COCl_2) = 0,82 \text{ atm} - 2 \cdot 0,25 \text{ atm} = 0,32 \text{ atm}.$$

La presión parcial de cada sustancia en el equilibrio es:

a) La presión parcial es el producto de la fracción molar por la presión total, es decir, $P_p(CO) =$

$$\chi(CO) \cdot P_t \text{ de donde } \chi(CO) = \frac{P_p(CO)}{P_t} = \frac{0,25 \text{ atm}}{0,82 \text{ atm}} = 0,3, \text{ y como la fracción molar es el cociente entre}$$

los moles de una especie y los moles totales, si n son los moles de $COCl_2$ que se introducen en el reactor, los moles al inicio y en el equilibrio, siendo x los moles que se descomponen del reactivo, son:

| | | | | | |
|-------------------------|-------------|----------------------|---------|-----|-----------|
| | $COCl_2(g)$ | \rightleftharpoons | $CO(g)$ | $+$ | $Cl_2(g)$ |
| Moles iniciales: | n | | 0 | | 0 |
| Moles en el equilibrio: | $n - x$ | | x | | x |

El número total de moles gaseosos en el equilibrio son: $n_t = n - x + x + x = n + x$.

La suma de las fracciones molares $\chi(COCl_2) + \chi(CO) + \chi(Cl_2) = 1$, por lo que, $\chi(COCl_2) = 1 - 0,6 = 0,4$.

De la definición de fracción molar se obtiene el valor de x : $\chi(CO) = \chi(Cl_2) = \frac{x}{n+x} = 0,3$ de

donde $x = 0,3 \cdot 0,04 = 0,012$ moles, y el valor de n es: $\chi(COCl_2) = \frac{n-x}{n+x} = \frac{n-0,012}{n+0,04} = 0,4$ de donde sale

para n el valor $n = 0,4 \cdot 0,04 + 0,012 = 0,028$ moles.

$$\text{La concentración inicial del fosgeno es: } M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,028 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,014 \text{ M}.$$

b) Conocidos los moles de cada especie en el equilibrio, de la definición de molaridad se determina su concentración:

$$[\text{COCl}_2] = \frac{\text{moles}}{\text{litros}} = \frac{0,028 - 0,012 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,008 \text{ M}; \quad [\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = \frac{\text{moles}}{\text{litros}} = \frac{0,012 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,006 \text{ M}.$$

Resultado: a) $[\text{COCl}_2] = 0,014 \text{ M}$; b) $[\text{COCl}_2] = 0,008 \text{ M}$; $[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 0,006 \text{ M}$; c) $P_p(\text{COCl}_2) = 0,32 \text{ atm}$; $P_p(\text{CO}) = P_p(\text{Cl}_2) = 0,25 \text{ atm}$.

PROBLEMA 3.- El producto de solubilidad del $\text{Mn}(\text{OH})_2$ es $4,6 \cdot 10^{-14}$. Calcula:

a) La solubilidad del hidróxido de manganeso en g/L.

b) El pH de una disolución saturada de $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

Solución:

a) El equilibrio de ionización de la base es: $\text{Mn}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2 \text{OH}^-$.

De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la sal en disolución es S moles $\cdot \text{L}^{-1}$, la solubilidad de los iones Mn^{2+} es S , y la de los iones OH^- es $2 \cdot S$.

De la expresión del producto de solubilidad: $K_{ps} = [\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3$, sustituyendo las variables conocidas por sus valores, despejando S y operando:

$$4,6 \cdot 10^{-14} = 4 \cdot S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{4,6 \cdot 10^{-14}}{4}} = \sqrt[3]{115 \cdot 10^{-12}} = 4,86 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ que expresada en}$$

$$\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ es: } 4,86 \cdot 10^{-4} \frac{\text{moles}}{\text{L}} \cdot \frac{89 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,043 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

b) La concentración de iones hidróxidos es $[\text{OH}^-] = 2 \cdot 4,86 \cdot 10^{-4} = 9,72 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, por lo que el pH de la disolución se obtiene restando a 14 su pOH.

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 9,72 \cdot 10^{-4} = 4 - \log 9,72 = 4 - 0,988 = 3,012, \text{ de donde:}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,012 = 10,988.$$

Resultado: a) $[\text{Mg}(\text{OH})_2] = S = 0,043 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; b) $\text{pH} = 10,988$.

PROBLEMA 4.- La reacción $\text{A} + 3\text{B} \rightarrow \text{C}$ es de primer orden respecto de A y de segundo orden respecto de B. Utilizando los datos de la tabla, calcula:

a) La constante de velocidad con sus unidades correspondientes.

b) El orden total de la reacción y escribe la ecuación de la velocidad.

c) Los valores de las concentraciones que faltan en la tabla.

| Experimento | [A] (moles $\cdot \text{L}^{-1}$) | [B] (moles $\cdot \text{L}^{-1}$) | [V] (moles $\cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) |
|-------------|------------------------------------|------------------------------------|--|
| 1 | 0,10 | 0,30 | 0,030 |
| 2 | | 0,60 | 0,120 |
| 3 | 0,30 | | 0,090 |

Solución:

a) Si la reacción es de primer orden respecto de A y de segundo respecto de B, su ecuación es:

$$v = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}]^2.$$

Despejando k de la expresión anterior y sustituyendo los valores de v , $[\text{A}]$ y $[\text{B}]$ del experimento,

$$1, \text{ se tiene: } k = \frac{v}{[\text{A}] \cdot [\text{B}]^2} = \frac{0,030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,3^2 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = 3,33 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

b) El orden total de la reacción es 3. La ecuación es la expuesta en el apartado a).

c) Para determinar la concentración del reactivo A se toman las experiencias 1 y 2. Se observa, que al duplicar la concentración del reactivo B, se duplica la velocidad, según indica, la experiencia 2.

Dividiendo la expresión de la velocidad de la experiencia 2 entre la 1, se halla la concentración del reactivo A:

$$\text{Velocidad experiencia 1: } v_1 = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}]^2; \quad \text{velocidad experiencia 2: } v_2 = k \cdot [\text{A}] \cdot [2 \cdot \text{B}]^2$$

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

$$\frac{0,120}{0,030} = \frac{k \cdot [\text{A}] \cdot 2^2 \cdot 0,30^2}{k \cdot 0,10 \cdot 0,30^2} \Rightarrow 4 = \frac{[\text{A}] \cdot 2^2}{0,1} \Rightarrow [\text{A}] = \frac{4 \cdot 0,1}{2^2} = 0,1 \text{ M}.$$

Repetiendo el proceso para las experiencias 1 y 3, observando que al triplicar la concentración de A en la experiencia 3 se triplica la velocidad de reacción en esta experiencia.

Dividiendo la expresión de la velocidad de la experiencia 3 entre la 1, se halla la concentración del reactivo B:

Velocidad experiencia 1: $v_1 = k \cdot [A] \cdot [B]^2$; velocidad experiencia 2: $v_2 = k \cdot [3 \cdot A] \cdot [B]^2$

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

$$\frac{0,090}{0,030} = \frac{k \cdot [3 \cdot 0,30] \cdot B^2}{k \cdot 0,10 \cdot 0,30^2} \Rightarrow 3 = \frac{[0,90] \cdot B^2}{0,10 \cdot 0,09} \Rightarrow [B] = \sqrt{\frac{3 \cdot 0,10 \cdot 0,09}{0,90}} = 0,17 \text{ M.}$$

Resultado: a) $k = 3,33 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; b) orden total = 3; $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$; c) $[A] = 0,1 \text{ M}$; $[B] = 0,17 \text{ M}$.

PROBLEMA 5.- Calcula:

a) El pH de la disolución resultante de añadir 50 mL de ácido clorhídrico (HCl) 0,24 M a 50 mL de hidróxido de potasio (KOH) 0,2 M, suponiendo que los volúmenes son aditivos.

b) El volumen de HCl 0,5 M necesario para neutralizar 50 mL de KOH 0,2 M.

Solución:

a) La reacción que se produce entre las sustancias es de neutralización, siendo su ecuación:

$\text{HCl} + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$. Los moles de ácido y base que reaccionan son:

Moles de HCl: $n(\text{HCl}) = M \cdot V = 0,24 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,012 \text{ moles}$;

Moles de KOH: $n(\text{KOH}) = M' \cdot V' = 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,01 \text{ moles}$.

Aparece un exceso de 0,002 moles del ácido fuerte HCl, que se encuentra disuelto y totalmente

ionizado en el volumen de 0,1 L, siendo su concentración: $M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,002 \text{ moles}}{0,1 \text{ L}} = 0,02 \text{ M}$, que es

la concentración de iones oxonios, H_3O^+ , en la disolución. Luego, el pH de la misma es:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 2 \cdot 10^{-2} = 2 - \log 2 = 2 - 0,3 = 1,7.$$

b) Como en los 50 mL de disolución de KOH 0,2 M hay 0,01 moles, esos son los moles de ácido HCl que han de encontrarse disueltos en el volumen de disolución que se busca. Luego:

$$V = \frac{\text{moles}}{\text{Molaridad}} = \frac{0,01 \text{ moles}}{0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,02 \text{ L} = 20 \text{ mL.}$$

Resultado: a) $\text{pH} = 1,7$; b) $V = 20 \text{ mL}$.

PROBLEMA 6.- Responde a las siguientes cuestiones, escribiendo las reacciones que tienen lugar en cada electrodo:

a) Se hace pasar una corriente eléctrica de 1,5 A a través de 250 mL de una disolución acuosa de iones Cu^{2+} 0,1 M. ¿Cuántos minutos tienen que transcurrir para que todo el cobre de la disolución se deposite como cobre metálico?

b) Determina el volumen de Cl_2 gaseoso, medido a 27 °C y 1 atm, que se desprenderá en el ánodo durante la electrólisis de una disolución acuosa de un cloruro metálico, aplicando una corriente de 4 A de intensidad durante 15 minutos.

Solución:

a) La masa de catión cobre que se encuentra disuelto en la disolución es:

$$g = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,250 \text{ L} \cdot 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,59 \text{ gramos de } \text{Cu}^{2+}$$

A partir de la ecuación deducida de las leyes de Faraday, se obtiene el tiempo que se necesita para que se deposite, en el cátodo, toda la masa de cobre metálico. La semirreacción de reducción es:

Cátodo: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$, siendo el tiempo que se necesita de corriente necesaria:

$$t = \frac{m \cdot z \cdot F}{I \cdot M} = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot t} = \frac{1,59 \text{ g} \cdot 2 \cdot 96500 \text{ A} \cdot \text{s}}{63,5 \text{ g} \cdot 1,5 \text{ A}} = 3.221,7 \text{ s} = 53,7 \text{ minutos.}$$

b) En el ánodo (+) se oxida el ión cloruro, Cl^- , a cloro molecular que es el que se desprende.

Ánodo (+): $2 \text{Cl}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$

Operando igual que en caso anterior se obtiene la masa de cloro que se desprende en el ánodo:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 4 \text{ A} \cdot 900 \text{ s}}{2 \cdot 96500 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,32 \text{ g, a los que corresponden los moles:}$$

$$1,32 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{72 \text{ g}} = 0,018 \text{ moles, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales,}$$

despejando el volumen y operando, se obtiene su valor:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,018 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 0,44 \text{ L} = 440 \text{ mL.}$$

Resultado: a) t = 53,7 minutos; b) V = 440 mL.