

CUESTIÓN 1.- La primera y segunda energía de ionización para el átomo A, cuya configuración electrónica es $1s^2 2s^1$, son 520 y $7300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente:

- Indica qué elemento es A, así como el grupo y período a los que pertenece.
- Define el término energía de ionización. Justifica la gran diferencia existente entre los valores de la primera y segunda energía de ionización del átomo A.
- Ordena las especies A, A^+ y A^{2+} de menor a mayor tamaño. Justifica la respuesta.
- ¿Qué elemento presenta la misma configuración electrónica que la especie iónica A^+ ?

Solución:

a) Al ser la configuración electrónica del átomo neutro $1s^2 2s^1$ se trata del elemento alcalino litio, Li, situado en el período 2, valor del número cuántico principal $n = 2$, grupo 1 por poseer un solo electrón en el orbital 2s.

b) Es la energía que hay que aplicar a un átomo gaseoso, neutro y en su estado electrónico fundamental, para arrancarle un electrón de su nivel más externo y transformarlo en catión monopositivo, también gaseoso y en su estado electrónico fundamental.

La segunda energía de ionización del átomo A es mucho mayor que la primera por dos razones:

Primera porque los electrones de la corteza se encuentran mucho más fuertemente atraídos por el núcleo del átomo al encontrarse menos apantallado debido a tener un electrón menos.

Segunda por ser la configuración electrónica del catión A^+ , $1s^2$, la debida al gas noble helio, lo que proporciona al sistema una mayor estabilidad.

c) Por provocar la pérdida de un electrón una mayor fuerza atractiva del núcleo sobre el resto de los electrones, el catión resultante experimenta una contracción de su volumen que se traduce en una disminución de su radio iónico. Este efecto se acentúa si el catión es divalente, trivalente, etc., por lo que el orden de menor a mayor radio de las especies indicadas es:

$$\text{radio } A^{2+} < \text{radio } A^+ < \text{radio } A.$$

d) La configuración electrónica del catión A^+ es $1s^2$, y el elemento cuyos átomos presentan la misma configuración es el gas noble helio, He.

CUESTIÓN 2.- Para la reacción: $a A (g) \rightleftharpoons B (g) + C (g)$, el coeficiente estequiométrico “a” podría tener los valores 1, 2 ó 3. Indica de manera razonada el valor de “a”, los signos de las magnitudes termodinámicas ΔH° , ΔS° y ΔG° , y el intervalo de temperatura en el que la reacción sería espontánea, para cada uno de los siguientes casos particulares:

- Caso A: La concentración de A en el equilibrio disminuye si aumenta la temperatura o la presión.**
- Caso B: La concentración de A en el equilibrio aumenta si aumenta la temperatura o presión.**

Solución:

i) Todo aumento de la presión provoca, según Boyle-Mariotte, una disminución del volumen del reactor ($P \cdot V = P' \cdot V'$), por lo que, aumenta la concentración de los gases y el equilibrio se desplaza en el sentido en el que aparece un menor número de moles. Como en este caso se produce una disminución de la concentración de la especie A, se deduce que ésta se descompone para producir más cantidad de B y C, y como en el segundo miembro hay dos moles de especies (1 mol de B y otro de C), se comprende que el valor de “a”, para que el equilibrio se desplace hacia la derecha ha de ser 3.

De otra parte, si también disminuye la concentración de A cuando se aumenta la temperatura (se suministra calor), se deduce que A se descompone para formar más cantidad de B y C, y como en este sentido se produce una absorción del calor suministrado, se comprende que la reacción es endotérmica, por lo que $\Delta H^\circ > 0$.

Además, por haber 3 moles de la especie gaseosa A y 2 de las B y C (1 + 1), se produce un reordenamiento y, por tanto, una disminución de la variación de entropía, es decir, $\Delta S^\circ < 0$.

Finalmente, al ser $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$ y verificarse que el producto $T \cdot \Delta S^\circ$ es negativo, se cumple que ΔG° es siempre positivo, $\Delta G^\circ > 0$, por sumársele a ΔH° (positivo) el producto $T \cdot \Delta S^\circ$, es decir, el proceso nunca puede ser espontáneo sea cual sea la temperatura.

ii) Este es el caso opuesto al anterior. Si aumenta la concentración de A al aumentar la presión es debido a que el equilibrio se desplaza ahora hacia la izquierda, es decir, las especies B y C reaccionan para producir más cantidad de A, de donde se deduce que en el término de los reactivos hay menos moles que en el de los productos de reacción, por lo que el valor de “a” es ahora 1.

Si al suministrar calor por aumento de la temperatura aumenta también la concentración de A, ello implica que el equilibrio se desplaza hacia la izquierda por absorberse el calor aportado, reacción endotérmica, por lo que, la reacción tal cual está escrita es exotérmica y ello implica que $\Delta H^{\circ} < 0$.

La variación de entropía es ahora positiva, es decir, $\Delta S^{\circ} > 0$ y la variación de energía libre en este supuesto es $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ}$, y por ser ahora ΔH° negativo y el producto $T \cdot \Delta S^{\circ}$ positivo, la reacción es espontánea para cualquier valor de la temperatura, pues si a una cantidad negativa se le resta otra cantidad el resultado es siempre un valor negativo, es decir, $\Delta G^{\circ} < 0$.

CUESTIÓN 3.- Justifica si son verdaderas o falsas cada una de las afirmaciones siguientes:

- La presencia de un catalizador afecta a la energía de activación de una reacción química, pero no a la constante de equilibrio.**
- En una reacción con $\Delta H < 0$, la energía de activación del proceso directo (E_a) es siempre menor que la del proceso inverso (E_a').**
- Una vez alcanzado el equilibrio en la reacción del apartado anterior, un aumento de temperatura desplaza el equilibrio hacia los reactivos.**
- Alcanzado el equilibrio, las constantes cinéticas de los procesos directo e inverso son siempre iguales.**

Solución:

a) Verdadera. Un catalizador es una sustancia química que actúa sobre la energía de activación de un proceso químico, disminuyéndola si es positivo o aumentándola si es negativo, para aumentar o retardar la velocidad de reacción directa o inversa. Como sólo actúa sobre las velocidades de reacción, acelerándola o retardándola, la constante de equilibrio no se ve afectada en su valor.

b) Verdadera. Una reacción en la que $\Delta H < 0$ es exotérmica, es decir, se produce desprendiendo energía y, para ello, el contenido energético de los reactivos ha de ser superior al de los productos de reacción, cumpliéndose siempre que la energía de activación, E_a , del proceso directo es menor que la energía de activación, E_a' , del proceso inverso.

c) Verdadera. La reacción del apartado anterior es exotérmica, es decir, desprende calor cuando se produce, por lo que si al elevar la temperatura, suministrar calor, el equilibrio se desplaza hacia los reactivos, ello es debido, según el principio de Le Chatelier, a que en ese sentido se consume el calor suministrado, es decir, la reacción es endotérmica.

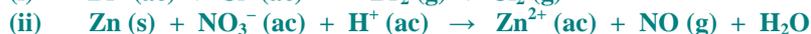
d) Falsa. Todo equilibrio se produce cuando se igualan las velocidades directa e inversa. Como la constante de velocidad es característica de cada reacción, es fácil comprender que ambas constantes k y k' son distintas.

Además, por ser la velocidad de la reacción directa: $v_d = k \cdot []_{\text{reactivos}}$ y la velocidad de la reacción inversa: $v_i = k' \cdot []_{\text{productos}}$, se alcanza el equilibrio cuando se igualan las velocidades y se tiene que: $k \cdot []_{\text{reactivos}} = k' \cdot []_{\text{productos}}$, y de esta igualdad se obtiene la constante de equilibrio K_c :

$$K_c = \frac{k}{k'} = \frac{[]_{\text{productos}}}{[]_{\text{reactivos}}}$$
 y sólo cuando $K_c = 1$ (rara vez ocurre) $k = k'$, siendo distintas en los demás

casos: $k \neq k'$.

CUESTIÓN 4.- Dadas las dos reacciones siguientes sin ajustar:



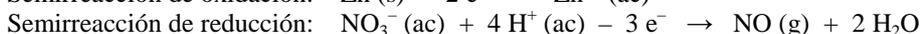
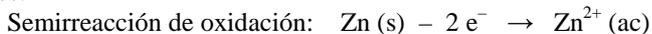
- Justifica por qué una de ellas no se puede producir.**
- Ajusta las semirreacciones de oxidación y de reducción de la reacción que se produce.**
- Ajusta la reacción global de la reacción que sí se puede producir.**
- Justifica si es espontánea dicha reacción.**

DATOS: $E^{\circ}(\text{Br}_2/\text{Br}^{-}) = 1,06 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^{-}) = 1,36 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{NO}_3/\text{NO}) = 0,96 \text{ V}$.

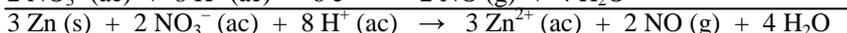
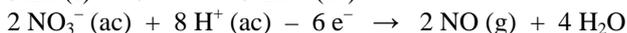
Solución:

a) Toda reacción de oxido-reducción transcurre con dos semirreacciones, una de oxidación y otra de reducción. Por ello, la reacción (i) nunca puede tener lugar por producirse en ella dos semirreacciones de oxidación. Tanto el ión Br^- como el Cl^- se oxidan para producir las moléculas Br_2 y Cl_2 , lo cual es imposible.

b) La reacción que se produce es la (ii), siendo sus semirreacciones de oxidación y reducción las siguientes:



c) Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3 y la de reducción por 2 para igualar los electrones intercambiados y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



d) La semirreacción de oxidación transcurre en el ánodo de una pila, mientras que en el cátodo de la misma se produce la de reducción. Luego, como $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$, sustituyendo valores y operando: $E^\circ_{\text{pila}} = 0,96 \text{ V} - (-0,76) \text{ V} = 1,72 \text{ V}$, por lo que al ser $E^\circ_{\text{pila}} > 0$, la reacción es espontánea.

OPCIÓN A

PROBLEMA 2.- El pentacloruro de fósforo se descompone con la temperatura dando tricloruro de fósforo y cloro. Se introducen 20,85 g de pentacloruro de fósforo en un recipiente cerrado de 1 L y se calientan a 250 °C hasta alcanzar el equilibrio. A esa temperatura todas las especies están en estado gaseoso y la constante de equilibrio K_c vale 0,044.

a) **Formula y ajusta la reacción química que tiene lugar.**

b) **Obtén la concentración en moles $\cdot \text{L}^{-1}$ de cada una de las especies de la mezcla gaseosa a esa temperatura.**

c) **¿Cuál será la presión en el interior del recipiente?**

d) **Obtén la presión parcial del Cl_2 .**

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $A_r(\text{P}) = 31 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$.

Solución:

$$M(\text{PCl}_5) = 208,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

a) La reacción de descomposición del pentacloruro de fósforo es: $\text{PCl}_5 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_3 \text{ (g)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)}$.

b) Los moles de pentacloruro de fósforo que se introducen en el reactor son:

$$n = 20,85 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol PCl}_5}{208,5 \text{ g PCl}_5} = 0,1 \text{ moles de PCl}_5; \text{ y por encontrarse estos moles contenidos}$$

en un recipiente de 1 L, su concentración es 0,1 M, y siendo α el grado de disociación de pentacloruro de fósforo, las concentraciones de las distintas especies al inicio y en el equilibrio son:



Llevando estos valores a la constante de equilibrio K_c , sustituyendo las variables conocidas por sus valores y resolviendo la ecuación de segundo grado que resulta, sale para α el valor:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} \Rightarrow 0,044 = \frac{0,1^2 \cdot \alpha^2}{0,1 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow 0,044 - 0,044 \cdot \alpha = 0,1 \cdot \alpha^2 \Rightarrow 0,1 \cdot \alpha^2 + 0,044 \cdot \alpha - 0,044 = 0$$

La solución válida para el grado de disociación es: $\alpha = 0,479 = 47,9 \%$.

Las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio, por encontrarse contenidas en un recipiente de 1 L de capacidad, coinciden con el valor numérico de sus moles:

$$[\text{PCl}_5] = 0,1 \cdot 0,521 = 0,0521 \text{ M}; \quad [\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,1 \cdot 0,479 = 0,0479 \text{ M}.$$

c) Los moles totales de los distintos gases en el equilibrio son: $n_t = 0,0521 + 2 \cdot 0,0479 = 0,1479$, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales, despejando la presión, sustituyendo las variables por sus valores y operando, resulta para la presión total en el equilibrio el valor:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,1479 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \cancel{L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \cdot 523 \text{ K}}{1 \cancel{L}} = 6,343 \text{ atm.}$$

d) Llevando los moles de cloro a la ecuación de estado de los gases ideales, despejando la presión, sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando se obtiene para la presión parcial del cloro el valor:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,0479 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \cancel{L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \cdot 523 \text{ K}}{1 \cancel{L}} = 2,054 \text{ atm.}$$

Resultado: b) $[\text{PCl}_5] = 0,0521 \text{ M}$; $[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,0479 \text{ M}$; c) $P_{\text{eq}} = 6,343 \text{ atm}$; d) $P_{\text{cloro}} = 2,054 \text{ atm}$.

OPCIÓN B

PROBLEMA 2.- Una pieza metálica de 4,11 g que contiene cobre se introduce en ácido clorhídrico obteniéndose una disolución que contiene Cu^{2+} y un residuo sólido insoluble. Sobre la disolución resultante se realiza una electrólisis pasando una corriente de 5 A. Al cabo de 656 s se pesa el cátodo y se observa que se han depositado 1,08 g de cobre.

- Calcula la masa atómica del cobre.
- ¿Qué volumen de cloro se desprendió durante el proceso electrolítico en el ánodo (medido a 20 °C y 760 mm Hg)?
- ¿Cuál era el contenido real de Cu (en % en peso) en la pieza original, si al cabo de 25 minutos de paso de corriente se observó que el peso del cátodo no variaba?

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $1 \text{ F} = 96.485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

a) En el cátodo se produce la reducción del metal según la semirreacción $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$, y aplicando la ecuación deducida de las leyes de Faraday:

$$m = \frac{M(\text{Cu}) \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \Rightarrow M(\text{Cu}) = \frac{m \cdot z \cdot F}{I \cdot t} = \frac{1,08 \text{ g} \cdot 2 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}{5 \text{ A} \cdot 656 \text{ s}} = 63,54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) En el ánodo se oxidan los iones Cl^- según la semirreacción $2 \text{Cl}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ y aplicando nuevamente la ecuación deducida de las leyes de Faraday:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 5 \text{ A} \cdot 656 \text{ s}}{2 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,21 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ que son } \frac{1,21 \text{ g}}{71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,017 \text{ moles.}$$

A partir de la ecuación de estado de los gases ideales se tiene:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,017 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 0,41 \text{ L}$$

c) El contenido real de cobre en la pieza original es de 1,08 g, al que corresponde el porcentaje :

$$\% = \frac{1,08 \text{ g}}{4,11 \text{ g}} \cdot 100 = 26,28 \%$$

Resultado: a) $63,54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) 0,41 L; c) 26,28 %.