

## BLOQUE PRIMERO.

**CUESTIÓN 1.-** La configuración electrónica de un elemento X es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ . Razona si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas, en este último caso transfórmala en una afirmación:

- X pertenece al grupo de los metales alcalinos.
- Su valencia más probable será - 1.
- Si un electrón pasara del orbital 4s al 5s se emitiría energía luminosa que daría lugar a una línea en el espectro de emisión.

Solución:

a) Verdadera. Los metales alcalinos se encuentran situados en la tabla periódica en el grupo 1, caracterizado por poseer sus átomos en el último nivel energético un solo electrón en el orbital ns, y como este es el caso propuesto, el elemento X pertenece al grupo de los metales alcalinos, concretamente es el potasio, K.

b) Falsa. Los metales no tienen capacidad para ganar un electrón y formar el anión  $X^-$ , pues de esta forma no adquiere la configuración electrónica del gas noble más próximo, que sin embargo logra cediendo el electrón de su último nivel energético (capa o nivel de valencia), por lo que su valencia es +1.

c) Falsa. Cuando un átomo promociona un electrón desde un orbital a otro más externo y, por tanto, de mayor contenido energético, lo hace absorbiendo energía y nunca emitiéndola, por lo que jamás podría originar una línea en el espectro de emisión.

**CUESTIÓN 3.-** Calcula el producto de solubilidad del yoduro de plomo (II) sabiendo que su solubilidad en agua es  $1,2 \cdot 10^{-3}$  M.

Solución:

El equilibrio de solubilidad de la sal es:  $PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(ac) + 2 I^{-}(ac)$ , siendo la solubilidad del ión  $I^{-}$  doble que la del ión  $Pb^{2+}$ , es decir,  $[Pb^{2+}] = S$  y  $[I^{-}] = 2 \cdot S$ .

El producto de solubilidad de la sal es:  $K_s = [Pb^{2+}] \cdot [I^{-}]^2 = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3 = 4 \cdot (1,2 \cdot 10^{-3})^3$   
 $\Rightarrow K_s = 6,91 \cdot 10^{-9} \text{ moles}^3 \cdot L^{-3}$ .

**Resultado:  $K_s = 6,91 \cdot 10^{-9} \text{ moles}^3 \cdot L^{-3}$ .**

**CUESTIÓN 5.-** Dada la siguiente reacción:  $Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$

- Ajusta la reacción, en forma molecular, por el método del ión-electrón.
- Determina el volumen de  $HNO_3$  del 68 % de riqueza y densidad  $1,4048 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  necesario para atacar 10 g de cobre.

**DATOS:**  $A_r(Cu) = 63,6 \text{ u}$ ;  $A_r(O) = 16 \text{ u}$ ;  $A_r(H) = 1 \text{ u}$ ;  $A_r(N) = 14 \text{ u}$ .

Solución:

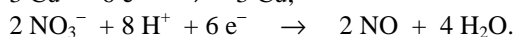
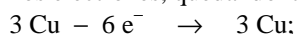
a) Las semirreacciones iónicas que tienen lugar son:

Semirreacción de oxidación en la que el cobre metal de número de oxidación 0, pasa a ión cobre (II) con número de oxidación + 2:  $Cu - 2 e^{-} \rightarrow Cu^{2+}$ ;

Semirreacción de reducción por pasar el número de oxidación del nitrógeno del ácido nítrico de + 6 a + 2 en el óxido de nitrógeno (II):  $NO_3^{-} + 4 H^{+} + 3 e^{-} \rightarrow NO + 2 H_2O$ .

El Cu al oxidarse y provocar la reducción del  $HNO_3$  actúa como reductor, mientras que el  $HNO_3$  al reducirse oxidando al Cu actúa como oxidante.

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3, la de reducción por 2 y sumándolas se eliminan los electrones, quedando la ecuación iónica ajustada:



$3 Cu + 2 NO_3^{-} + 8 H^{+} \rightarrow 3 Cu + 2 NO + 4 H_2O$ . Teniendo en cuenta que los 8 protones corresponden al ácido nítrico, llevando los coeficientes obtenidos a la ecuación molecular, queda ésta ajustada:  $3 Cu + 8 HNO_3 \rightarrow 3 Cu(NO_3)_2 + 2 NO + 4 H_2O$ .

b) La molaridad de 1 L de disolución de ácido nítrico es:

$$1,4048 \frac{\cancel{\text{g disolución}}}{\cancel{\text{mL disolución}}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{68 \cancel{\text{g HNO}_3}}{100 \cancel{\text{g disolución}}} \cdot \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63 \cancel{\text{g HNO}_3}} = 15,16 \text{ M}$$

Aplicando ahora a la masa de Cu los correspondientes factores de conversión y relación molar, se obtienen los moles de ácido nítrico a emplear, los cuales han de estar contenidos en el volumen de disolución que se necesite.

$$10 \cancel{\text{g Cu}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,6 \cancel{\text{g Cu}}} \cdot \frac{8 \text{ moles HNO}_3}{3 \cancel{\text{moles Cu}}} = 0,42 \text{ moles de HNO}_3, \text{ que son los que han de encontrarse}$$

disueltos en el volumen de disolución que se tome, por lo que, de la definición de molaridad, despejando el volumen, sustituyendo las variables por sus valores y operando, sale:

$$M = \frac{\text{moles}}{V} \Rightarrow V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,42 \cancel{\text{moles}}}{15,16 \cancel{\text{moles}} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,0277 \text{ L} = 27,70 \text{ mL de HNO}_3.$$

**Resultado: b) V = 27,70 mL.**

## BLOQUE SEGUNDO:

**PROBLEMA 2.-** Para el equilibrio:  $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  a  $250^\circ\text{C}$  el valor de  $K_c$  es 1,37. En un recipiente de 5 L se introducen 247,5 g de  $\text{COCl}_2$ , 70 g de CO y 227,2 g de  $\text{Cl}_2$  a dicha temperatura.

- Demuestra que esta mezcla no se encuentra en equilibrio e indica el sentido en el que se producirá la reacción.
- Determina la composición de la mezcla una vez alcanzado el equilibrio.
- Explica tres formas de disminuir la descomposición del  $\text{COCl}_2$ .

**DATOS:**  $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$ .

Solución:

a) Los moles de cada una de las sustancias introducidas en el reactor son:

$$\text{COCl}_2: 247,5 \cancel{\text{g}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{99 \cancel{\text{g}}} = 2,77 \text{ moles}; \quad \text{CO}: 70 \cancel{\text{g}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{28 \cancel{\text{g}}} = 2,5 \text{ moles};$$

$$\text{Cl}_2: 227,2 \cancel{\text{g}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{71 \cancel{\text{g}}} = 3,83 \text{ moles}; \text{ y las concentraciones de las mismas en el reactor son:}$$

$$[\text{COCl}_2] = \frac{2,77 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,554 \text{ M}; \quad [\text{CO}] = \frac{2,5 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,5 \text{ M}; \quad [\text{Cl}_2] = \frac{3,83 \text{ moles}}{5 \text{ L}} = 0,766 \text{ M}$$

Obteniendo el cociente de reacción  $Q_c$  y comparando su valor con el de  $K_c$ , se comprueba si la mezcla se encuentra en equilibrio o en que sentido ha de desplazarse para alcanzarlo.

$$Q_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{0,5 \cdot 0,766}{0,554} = 0,69, \text{ que por ser menor que el valor de } K_c (1,37) \text{ indica que el proceso,}$$

para alcanzar el equilibrio, ha de aumentar el numerador y disminuir el denominador, es decir, tiene que descomponerse más  $\text{COCl}_2$  y formarse más CO y  $\text{Cl}_2$ , por lo que la reacción se produce hacia la derecha.

b) Llamando x a los moles de  $\text{COCl}_2$  que se descomponen, los moles de cada sustancia al inicio y en el equilibrio son:

	$\text{COCl}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}(\text{g})$	$+$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Moles en el inicio:	2,77		2,5		3,83
Moles en el equilibrio:	$2,77 - x$		$2,5 + x$		$3,83 + x$

Las concentraciones de las especies en el equilibrio son:

$$[\text{COCl}_2] = \frac{(2,77 - x) \text{ moles}}{5 \text{ L}} \text{ M}; \quad [\text{CO}] = \frac{(2,5 + x) \text{ moles}}{5 \text{ L}} \text{ M}; \quad [\text{Cl}_2] = \frac{(3,83 + x) \text{ moles}}{5 \text{ L}} \text{ M, que}$$

llevadas a la constante de equilibrio, operando y resolviendo la ecuación de segundo grado que aparece:

$$K_c = \frac{[CO] \cdot [Cl_2]}{[COCl_2]} \Rightarrow 1,37 = \frac{\frac{(2,5+x)}{5} \cdot \frac{(3,83+x)}{5}}{\frac{(2,77-x)}{5}} = \frac{(2,5+x) \cdot (3,83+x)}{(2,77-x) \cdot 5} \Rightarrow x^2 + 13,18 \cdot x - 18,84 = 0$$

$\Rightarrow x = 1,3$  moles, siendo la composición de la mezcla en el equilibrio:

$$2,77 - 1,3 = 1,47 \text{ moles } COCl_2; \quad 2,5 + 1,3 = 3,8 \text{ moles } CO; \quad 3,83 + 1,3 = 5,13 \text{ moles } Cl_2.$$

c) Para desplazar el equilibrio hacia la izquierda y evitar la descomposición del  $COCl_2$ , hay que proceder de una de las siguientes formas:

Adicionar el producto de reacción  $CO$ . De esta forma el exceso de  $CO$  añadido reacciona con el  $Cl_2$  del medio para producir  $COCl_2$ , consiguiéndose, al desplazar el equilibrio hacia la izquierda, que el  $COCl_2$  no siga descomponiéndose.

El mismo efecto se consigue si se adiciona al equilibrio el producto de reacción  $Cl_2$ .

Aumentando la presión a temperatura constante. En este caso se produce una disminución del volumen, por lo que se incrementa la concentración de los gases y el sistema, para restablecer el equilibrio alterado, se desplaza hacia la izquierda, es decir, aumenta la reacción entre el  $CO$  y el  $Cl_2$  para producir más  $COCl_2$ .

El mismo efecto se consigue si se disminuye el volumen del reactor manteniendo constante la temperatura.

**Resultado:** a) Se produce hacia la derecha; b) 1,47 moles  $COCl_2$ ; 3,8 moles  $CO$  y 5,13 moles  $Cl_2$ .

**PROBLEMA 3.-** Se preparan 250 mL de disolución de un ácido monoprótico débil HA, de masa molar 74, disolviendo en agua 0,925 g de este. El pH de la disolución resultante es 6.

a) Calcula el grado de disociación del ácido en disolución.

b) Calcula el valor de la constante  $K_a$ .

c) ¿Depende el grado de disociación de la concentración del ácido? Razona la respuesta.

**DATOS:**  $A_r(Cl) = 35,5 \text{ u}$ ;  $A_r(Cu) = 63,6 \text{ u}$ ;  $A_r(H) = 1 \text{ u}$ ;  $A_r(N) = 15 \text{ u}$ ;  $A_r(O) = 16 \text{ u}$ .

Solución:

a) Los moles de ácido que se disuelven son:  $n = 0,925 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{74 \text{ g}} = 0,0125$  moles, que por estar

disueltos en un volumen de 250 mL, proporciona a la disolución la concentración:

$$[HA] = \frac{0,0125 \text{ moles}}{0,250 \text{ L}} = 0,05 \text{ M}, \text{ y la concentración de los iones oxonios en el equilibrio es:}$$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-6} \text{ M}.$$

Siendo  $\alpha$  el grado de disociación, las concentraciones de las distintas especies al inicio y en el equilibrio son:

	$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$
Concentraciones al inicio:	0,05                      0                      0
Concentraciones en el equilibrio:	$0,05 \cdot (1 - \alpha)$ $0,05 \cdot \alpha$ $0,05 \cdot \alpha$ , y como se

conoce la concentración de los iones oxonios, resulta:  $[H_3O^+] = 10^{-6} = 0,05 \cdot \alpha \Rightarrow \alpha = \frac{10^{-6}}{0,05} = 2 \cdot 10^{-5}$ ,

que expresado en tanto por ciento es:  $\alpha = 2 \cdot 10^{-3} \%$ , es decir, el ácido es tan débil que su disociación es extremadamente pequeña.

b) Las concentraciones de las especies en el equilibrio son:

$[HA] = 0,05 \cdot (1 - 0,00002) = 0,0499 \text{ M}$ ;  $[A^-] = [H_3O^+] = 10^{-6} \text{ M}$ , y llevando estos valores a la constante ácida  $K_a$  y operando, resulta:

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} = \frac{(2 \cdot 10^{-6})^2}{0,0499} = 8,0 \cdot 10^{-11}.$$

c) Si. Considerando un ácido débil cuya  $K_a$  menor que  $10^{-6}$ , en el denominador de la expresión que resulta para la constante ácida, puede despreciarse el coeficiente de disociación  $\alpha$  frente a 1 y en la

expresión que resulta, comprobar la variación que se produce en el grado de disociación cuando se varía la concentración de la disolución. Esto es general para todos los electrolitos débiles pues los fuertes están totalmente disociados en disolución acuosa.

Para el ácido HA, siendo  $\alpha$  el grado de disociación y,  $C_o$  su concentración, las concentraciones de todas las especies en el equilibrio son:

Concentraciones en el equilibrio: 
$$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$$
  
 $C_o \cdot (1 - \alpha) \qquad C_o \cdot \alpha \qquad C_o \cdot \alpha$ , que llevadas a la constante de ácida  $K_a$ , despreciando en el denominador  $\alpha$  frente a 1 por su pequeñez y despejando  $\alpha$ , se obtiene la expresión que proporciona suficiente claridad para admitir, que en efecto, la concentración de la disolución influye en el grado de disociación:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \Rightarrow K_a = \frac{C_o^2 \cdot \alpha^2}{C_o \cdot (1 - \alpha)} = \frac{C_o \cdot \alpha^2}{1} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_o}}$$
, y en esta expresión es

fácil comprobar como al disminuir  $C_o$  aumenta el valor de  $\alpha$  para un valor constante de  $K_a$ . En efecto, si  $C_o$  toma el valor 1 M y  $K_a$  el valor  $10^{-8}$ ,  $\alpha$  toma el valor  $10^{-4}$ ; pero si el valor de  $C_o$  es 0,01 M y el de  $K_a$  el mismo, el valor que toma  $\alpha$  ahora es  $10^{-3}$ , que es mayor que el obtenido anteriormente. Luego, puede afirmarse que el grado de disociación depende de la concentración del ácido.

**Resultado: a)  $\alpha = 2 \cdot 10^{-3} \%$ ; b)  $K_a = 8,0 \cdot 10^{-11}$ ; c) Si depende de la concentración.**