

CUESTIÓN 1.- I) Escribe la configuración electrónica del Po (Z = 84).

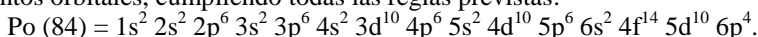
II) Explica si el conjunto de números cuánticos $(0, 1, -1, +\frac{1}{2})$ es posible o no para un electrón en un átomo. En caso de ser posible, indica en qué nivel de energía (capa) y tipo de orbital (subcapa) se encontraría el electrón.

III) Dados los elementos: Ne (Z = 10), Cl (Z = 17), K (Z = 19), Ge (Z = 32), Se (Z = 34), Br (Z = 35), Rb (Z = 37) y Sr (Z = 38), explica brevemente cuál de ellos:

- Tiene un mayor radio atómico.**
- Tiene tendencia a ganar dos electrones.**
- Es el más electronegativo.**
- Presenta una reactividad química muy baja. (No se repiten las respuestas).**

Solución:

I) La configuración electrónica del polonio es la que se forma al distribuir los 84 electrones entre sus distintos orbitales, cumpliendo todas las reglas previstas:



II) Este conjunto de números cuánticos es imposible debido a que el número cuántico principal, n, nunca puede adquirir el valor 0. Por ello, al no existir un nivel de energía con este valor, tampoco existe un electrón con estos números cuánticos.

III) a) El radio atómico es una propiedad periódica que depende de la situación del átomo en el sistema periódico. Disminuye a medida que se avanza en un período (crece la carga nuclear y el electrón se sitúa en el mismo nivel energético, incrementándose la fuerza atractiva núcleo electrón y, por ello, decrece el radio atómico), y crece al bajar en un grupo (crece la carga nuclear pero el electrón se va situando en un nivel energético cada vez más alejado del núcleo, por lo que la fuerza atractiva núcleo-electrón va decreciendo y el radio del átomo va aumentando).

Los elementos Rb y Sr se sitúan en el mismo período, el 5, pero al encontrarse el Rb más a la izquierda, su radio atómico es mayor.

b) El elemento selenio, Se, se halla situado en el 4º período grupo 16, por lo que tiene en su último nivel energético 6 electrones, lo que le faculta para aceptar 2 electrones y conseguir configuración electrónica de gas noble.

c) El elemento más electronegativo es el que se encuentra situado en la parte más alta del grupo 17, el flúor, F, lo que le faculta para aproximar hacia sí el par de electrones del enlace que forma con otro átomo de otro elemento. Con los átomos de elementos metálicos se queda con el electrón del átomo del metal formando los iones F^- y Na^+ suponiendo que ambos elementos se unen para formar un compuesto.

CUESTIÓN 2.- I) Representa la estructura de Lewis de la fosfina, PH_3 , y en base a ella explica la geometría y polaridad de dicha molécula.

II) Explica por qué el punto de ebullición del NH_3 ($-33^\circ C$) es mucho mayor que el de la fosfina, PH_3 ($-87,7^\circ C$).

III) Las siguientes sustancias son sólidas a temperatura ambiente: C, S, I_2 y Au. ¿Cuál de ellas es un sólido dúctil y maleable? Justifica la respuesta.

Solución:



I) El átomo central (P) está rodeado por 4 pares de electrones, lo que llevaría a una geometría tetraédrica para minimizar las repulsiones entre ellos. Sin embargo, dado que tres pares de electrones son enlazantes y el cuarto es un par solitario (molécula tipo AB_3E), la geometría real de la molécula es de pirámide trigonal. Los enlaces P-H son polares, y al ser la geometría piramidal la suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces no se anulan, por lo que, la molécula es polar.

II) Ambas son moléculas covalentes polares (su geometría es piramidal trigonal). Se unen entre sí mediante enlaces de Van der Waals del tipo dipolo permanente-dipolo permanente. Pero entre las moléculas del NH_3 , además, se establecen enlaces de H, ya que el H está unido a un átomo de pequeño tamaño y muy electronegativo (F, O o N). Esto no ocurre en la fosfina, PH_3 , por lo que su punto de ebullición es mucho menor.

III) El Au, porque es la única de ellas que es un metal, y esa es una propiedad de los compuestos metálicos.

CUESTIÓN 3. La descomposición de O_3 a O_2 transcurre a través del siguiente mecanismo, en dos etapas elementales: i) $O_3 \rightarrow O_2 + O$ lenta; ii) $O + O_3 \rightarrow 2 O_2$ rápida

- Escribe la ecuación global para la reacción.
- Según el mecanismo propuesto, ¿cuál será la ecuación de velocidad de la reacción, el orden de reacción global y las unidades de la constante de velocidad?
- Explica si alguna de las especies involucradas en la reacción es un intermedio.
- ¿Cómo afectará a la velocidad de reacción y a la constante de velocidad un aumento de T?

Solución:

- La ecuación global de la reacción de descomposición del O_3 a O_2 es: $2 O_3 \rightarrow 3 O_2$.
- La ecuación de la velocidad de la reacción es: $v = k[O_3]$ (la correspondiente a la etapa lenta), cuyo orden global de reacción es 1. Las unidades de la constante k son: s^{-1} .
- Sí, el O es un intermedio porque se forma en la primera etapa y se consume en la segunda (No aparece en la ecuación global de la reacción ni en la ecuación de velocidad).
- Al ser la velocidad de reacción directamente proporcional a la constante de velocidad k, todo factor que influya sobre la constante de velocidad influirá también sobre la velocidad de reacción.

Un análisis sobre la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, pone de manifiesto que la temperatura y la energía de activación modifican el valor de k y, por tanto, también el de la velocidad de reacción. En efecto, si aumenta la temperatura o disminuye la energía de activación por la presencia de un catalizador positivo, la potencia $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ incrementa su valor y, en consecuencia, aumenta el valor de la velocidad de reacción. Si por el contrario disminuye la temperatura o aumenta la energía de activación por la presencia de un catalizador negativo, disminuye el valor de la potencia, el de k y, por tanto, el de la velocidad de reacción.

PROBLEMA 4.- I) Sabiendo que a 298 K la solubilidad del $CaBr_2$ en agua es $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, calcula la constante del producto de solubilidad (K_{ps}) de dicha sal.

II) ¿Qué cantidad, en moles, de iones Ca^{2+} habrá presentes en 5 L de una disolución saturada de $CaBr_2$ a 298 K?

III) Si la disolución saturada de $CaBr_2$ está en equilibrio con 2 g de $CaBr_2$ (s), razona cualitativamente qué ocurrirá con la cantidad de iones Ca^{2+} en disolución si:

- Se retira 1 g de $CaBr_2$ (s).
- Se aumenta la T. (La disolución de $CaBr_2$ en agua es un proceso endotérmico).
- Se retiran aniones Br^- de la disolución (por ejemplo, precipitándolos como $AgBr$).

Solución:

I) El equilibrio de solubilidad de la sal es: $CaBr_2 (s) \rightleftharpoons Ca^{2+} (aq) + 2 Br^- (aq)$.

Si la solubilidad de la sal es S, la solubilidad o concentración en el equilibrio de los iones Ca^{2+} es S y la de los iones Br^- es $2 \cdot S$, es decir, $[Ca^{2+}] = S$ y la $[Br^-] = 2 \cdot S$. Luego, el producto de solubilidad de la sal es: $K_{ps} = [Ca^{2+}] [Br^-]^2 = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3 = 4 \cdot (2 \cdot 10^{-4})^3 = 3,2 \cdot 10^{-11}$.

II) Es obvio que si en 1 L de disolución saturada de la sal hay disueltos $2 \cdot 10^{-4}$ moles de iones Ca^{2+} , en 5 L se encontrarán disueltos cinco veces más iones Ca^{2+} , es decir, en 5 L hay $5 \cdot 2 \cdot 10^{-4} = 10^{-3}$ moles de iones Ca^{2+} .

III) a) La retirada de 1 g de sal no afecta a la cantidad de iones Ca^{2+} en disolución, pues la cantidad de sólido presente en el equilibrio en una disolución saturada no afecta a la solubilidad.

b) Al elevar la temperatura se suministra calor al sistema, por lo que el equilibrio evoluciona en el sentido en el que se produce absorción de calor, es decir, se desplaza en el sentido endotérmico de la reacción, y por tratarse de una reacción endotérmica, el aumento de temperatura incrementa la cantidad de iones Ca^{2+} .

c) La retirar iones Br^- de la disolución disminuye su concentración, por lo que, para mantener constante el producto de solubilidad de la sal, se incrementa la concentración de iones Ca^{2+} , al desplazarse el equilibrio hacia la derecha, haciendo que el compuesto poco soluble se disuelva más, aumentando la cantidad de iones Ca^{2+} .

Resultado: I) $K_{ps} = 3,2 \cdot 10^{-11}$; II) 10^{-3} moles Ca^{2+} ; III) a) No afecta; b) y c) Crece los moles de Ca^{2+}

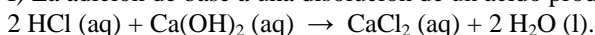
PROBLEMA 5.- I) Calcula el pH de una disolución de 20 mL de HCl 0,1 M a la que se adicionan 148,2 mg de Ca(OH)₂, suponiendo que el volumen de la disolución no varía.

II) Explica si una disolución de (CH₃COO)₂Ca en agua será ácida, básica o neutra. No es necesario realizar cálculos numéricos, pero sí explicar los procesos químicos que tienen lugar.

DATOS: A_r(H) = 1, A_r(Cl) = 35,5, A_r(Ca) = 40,1, A_r(O) = 16,0 (g · mol⁻¹)

Solución:

I) La adición de base a una disolución de un ácido produce una reacción de neutralización:



La estequiometría de la reacción indica que 2 moles de HCl reaccionan con 1 mol de Ca(OH)₂, lo que es necesario para conocer que reactivo es el limitante y poder determinar el pH de la disolución resultante.

Los moles de ácido en disolución son: $n(\text{HCl}) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,02 \text{ L} = 0,002 \text{ moles}$, y los de base añadido son: $n[\text{Ca(OH)}] = \frac{0,1482 \text{ g}}{74,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,002 \text{ moles}$. Luego, el reactivo limitante es el

HCl y, por ello, los 0,002 moles de HCl reaccionan con 0,001 moles de base Ca(OH)₂, sobrando 0,001 moles de la base Ca(OH)₂, la cuál se encuentra totalmente ionizada en los 20 mL de disolución:

$\text{Ca(OH)}_2 \text{ (aq)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} \text{ (aq)} + 2 \text{OH}^- \text{ (aq)}$. La estequiometría (2 a 1), pone de manifiesto que la concentración de iones hidróxidos es el doble que la de base, luego:

$$[\text{OH}^-] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{2 \cdot 0,001 \text{ moles}}{0,02 \text{ L}} = 0,1 \text{ M, siendo el pOH de la disolución:}$$

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

II) El (CH₃COO)₂Ca es una sal y se encuentra completamente ionizada en agua:

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca (s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} \text{ (aq)} + 2 \text{CH}_3\text{COO}^- \text{ (aq)}$. El catión Ca²⁺ no sufre hidrólisis, pues es el ácido conjugado muy débil de la base fuerte Ca(OH)₂, pero el anión CH₃COO⁻, base conjugada relativamente fuerte del ácido débil CH₃COOH, sufre hidrólisis según el equilibrio:

$\text{CH}_3\text{COO}^- \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \text{ (aq)}$. En el que aparece una concentración de iones hidróxidos, que proporcionan a la disolución un pH básico, es decir, un pH > 7.

Resultado: I) pH = 13; II) pH > 7, básico.

PROBLEMA 6.- I) Una disolución acuosa de ácido cianhídrico (HCN) presenta un pH = 4,3. Calcula:

a) La concentración, C_o, de dicha disolución.

b) El grado de disociación del HCN.

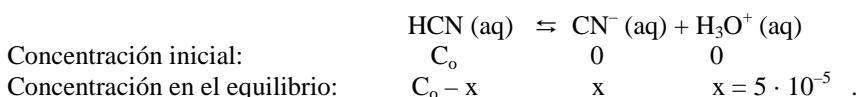
II) Explica si una disolución de NaCN en agua será ácida, básica o neutra. No es necesario realizar cálculos numéricos, pero sí explicar los procesos químicos que tienen lugar.

DATO: K_a(HCN) = 6,2 · 10⁻¹⁰.

Solución:

a) Si el pH de la disolución es 4,3, la concentración de iones oxonios es: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4,3} = 10^{0,7} \cdot 10^{-5} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Siendo C_o la concentración inicial del ácido y considerando que es x la concentración que se ioniza, la concentración de cada una de las especies al inicio y en el equilibrio es:



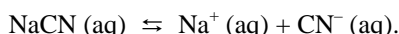
Llevando las concentraciones a la constante de equilibrio, despreciando x en el denominador por proceder de un ácido muy débil, y operando resulta:

$$K_a = \frac{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]} \Rightarrow 6,2 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{C_o - x} = \frac{5 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-5}}{C_o} \Rightarrow C_o = \frac{(5 \cdot 10^{-5})^2}{6,2 \cdot 10^{-10}} = 4 \text{ M}$$

b) La concentración inicial del ácido HCN es 4 M, mientras que en el equilibrio tiene el valor $4 - 5 \cdot 10^{-5} = 4 - 0,00005 = 3,9$. El grado de ionización se determina dividiendo la concentración del ácido

débil disociado por la concentración inicial del ácido débil, es decir, $\alpha = \frac{5 \cdot 10^{-5}}{4} = 1,25 \cdot 10^{-5}$, que al multiplicarlo por 100 se expresa en tanto por ciento, $\alpha = 1,25 \cdot 10^{-3} \%$.

II) El NaCN es una sal que en disolución se encuentra totalmente ionizada:



El catión Na^+ , ácido conjugado muy débil de la base fuerte NaOH, no sufre hidrólisis, pero el catión CN^- , base conjugada relativamente fuerte del ácido HCN, sufre hidrólisis según el equilibrio:

$\text{CN}^- \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^- \text{ (aq)}$, debiéndose a la aparición de los iones hidróxidos el carácter básico de la disolución, es decir, la disolución tiene un $\text{pH} > 7$.

Resultado: 1) a) $C_0 = 4 \text{ M}$; b) $\alpha = 1,25 \cdot 10^{-5} = 1,25 \cdot 10^{-3} \%$; II) $\text{pH} > 7$, es decir, carácter básico.

CUESTIÓN 7.- Dada la siguiente reacción de oxidación-reducción:



a) Explica cuál es el agente oxidante y cuál el reductor. ¿Cuál de ellos capta electrones?

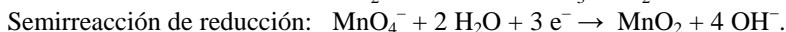
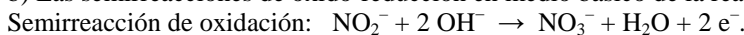
b) Ajusta la reacción mediante el método del ión-electrón.

Solución:

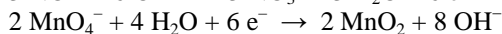
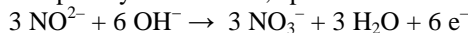
a) Agente oxidante es la especie química que provoca la oxidación de otra reduciéndose ella. Este agente es el KMnO_4 , en el que el manganeso cede electrones para pasar su número de oxidación de +7 a +4, formando el compuesto MnO_2 .

Agente reductor es la especie química que reduce a otra oxidándose ella. En esta reacción, el agente reductor es el NaNO_2 , en el que el nitrógeno gana electrones para pasar su número de oxidación de +3 a +5, para formar el compuesto NaNO_3 .

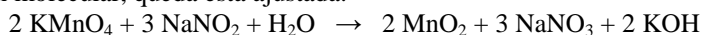
b) Las semirreacciones de oxido-reducción en medio básico de la reacción propuesta son:



Se eliminan los electrones intercambiados, multiplicado la semirreacción de oxidación por 3, la de reducción por 2 y sumándolas, apareciendo la ecuación iónica ajustada:



$2 \text{MnO}_4^- + 3 \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{MnO}_2 + 3 \text{NO}_3^- + 2 \text{OH}^-$, y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, queda esta ajustada:



CUESTIÓN 8.- Teniendo en cuenta los siguientes potenciales estándar de reducción: $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$;

a) Explica cuál de los tres metales (Ag, Pb o Zn) es más oxidante.

b) Justifica numéricamente si será posible reducir iones Pb^{2+} , en condiciones estándar, adicionando virutas de Zn o de Ag. Escribe y ajusta las hipotéticas reacciones que tendrían lugar.

c) Indica en qué electrodo (cátodo o ánodo) tienen lugar las reacciones de oxidación y reducción en una pila o celda galvánica, y hacia qué electrodo circulan los electrones.

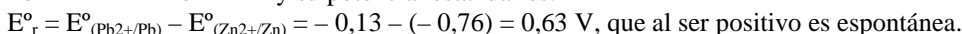
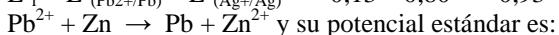
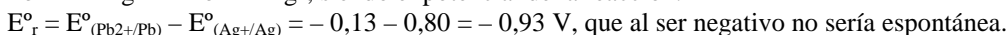
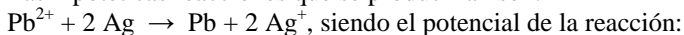
d) Escribe la expresión general para la fuerza electromotriz de una pila (E°). ¿Cómo tiene que ser su signo para que la pila funcione?

Solución:

a) El metal más oxidante es el que tiene el potencial estándar de reducción más positivo, y de los tres propuestos es la Ag cuyo $E^\circ = +0,80 \text{ V}$, por lo que es el que tiene mayor tendencia a reducirse.

b) El catión Pb^{2+} no puede reducirse con el metal Ag por ser este metal un agente oxidante, reduciéndose ella. En cambio, al ser el cinc un agente reductor (su potencial estándar de reducción E° es negativo, sí se reduce.

Las hipotéticas reacciones que se producirían son:



c) La semirreacción de reducción se produce en el cátodo y la de oxidación en el ánodo, circulando los electrones desde el ánodo hacia el cátodo.

d) $E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}}$ y para que la pila funcione el valor de su potencial ha de ser positivo.