

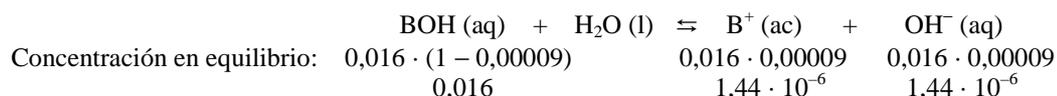
OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Una disolución 0,016 M de una base débil BOH está disociada en un 0,009 %.
Calcula:

- El valor de la constante de ionización, K_b , de dicha base.
- El pH de la disolución.
- El volumen de disolución de BOH que será necesario para valorar 50 mL de una disolución de ácido sulfúrico 0,01 M para dar sulfato de B y agua.

Solución:

a) Debido al escaso porcentaje de ionización, puede considerarse la concentración de la base en el equilibrio del mismo valor que el inicial. La concentración en el equilibrio de las distintas especies que lo forman son:



Sustituyendo estas concentraciones en la constante básica, K_b , de la base y operando sale para K_b el valor:

$$K_b = \frac{[\text{B}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]} = \frac{1,44 \cdot 10^{-6} \cdot 1,44 \cdot 10^{-6}}{0,016} = 1,29 \cdot 10^{-10}$$

b) El pH de la disolución se halla restando a 14 el pOH de la misma, que se obtiene a partir del menos logaritmo de la concentración de OH^- :

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\log [\text{OH}^-]) = 14 - (-\log 1,44 \cdot 10^{-6}) = 14 - 5,84 = 8,16$$

c) La reacción de neutralización es $2 \text{BOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{B}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$, cuya estequiometría es 2 a 1, es decir, 2 moles de base reaccionan con 1 mol de ácido, luego, determinando los moles de ácido que se consumen se determinan los de base necesarios y de ellos el volumen de disolución de base a usar.

Moles de ácido: $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = M \cdot V = 0,01 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$, siendo necesarios para neutralizarlos $2 \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 10^{-3} \text{ moles}$ de base; luego, de la definición de molaridad, despejando el volumen de disolución, sustituyendo valores y operando, se tiene:

$$V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,001 \text{ moles}}{15,625 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,0625 \text{ L} = 62,5 \text{ mL}$$

Resultado: a) $K_b = 1,29 \cdot 10^{-10}$; b) pH = 8,16; c) V = 62,5 mL.

PROBLEMA 2.- a) Calcula la solubilidad de bromato de plata en agua pura expresada en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

b) Calcula la solubilidad, también en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, del bromato de plata en una disolución acuosa $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ de nitrato de plata.

DATOS: $K_{ps}(\text{AgBrO}_3) = 5,8 \cdot 10^{-5}$; $A_r(\text{Ag}) = 107,9 \text{ u}$; $A_r(\text{Br}) = 79,9 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

a) La ecuación química correspondiente a la disociación iónica del AgBrO_3 es:



De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la sal en disolución es $S \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$, la solubilidad de los iones Ag^+ y BrO_3^- es S .

Del producto de solubilidad: $K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{BrO}_3^-] = S \cdot S = S^2$, sustituyendo las variables conocidas por sus valores, despejando S y operando:

$$S = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{5,8 \cdot 10^{-5}} = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \frac{235,8 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1,78 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

b) La sal soluble en agua AgNO_3 se encuentra totalmente disociada, por lo que la concentración de iones Ag^+ es $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, y al disolver en ella el compuesto poco soluble AgBrO_3 , por efecto del ión común, el equilibrio de ionización se desplaza hacia el compuesto poco soluble, por lo que disminuye su producto de solubilidad.

Considerando como concentración de Ag^+ en el equilibrio de ionización la procedente de la sal nitrato de plata, la solubilidad de la sal poco soluble es ahora:

$$K_{ps} = S \cdot 5 \cdot 10^{-2} \Rightarrow S = \frac{K_{ps}}{5 \cdot 10^{-2}} = \frac{5,8 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-2}} = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ que expresada en la unidad pedida es: } 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \frac{235,8 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,273 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Resultado: a) S = 1,78 g · L⁻¹; b) S = 0,273 g · L⁻¹.

CUESTIÓN 3.- Ordena, razonando la respuesta, los elementos A (Z = 9), B (Z = 11) y C (Z = 17) en orden creciente de:

- Radio atómico.**
- Energía (o potencial) de ionización.**
- Afinidad electrónica.**
- Electronegatividad.**

Solución:

La configuración electrónica de los elementos es:

A (Z = 9): $1s^2 2s^2 2p^5$; B (Z = 11): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; C (Z = 17): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

Las configuraciones ponen de manifiesto que los elementos son: flúor (A), sodio (B) y cloro (C).

a) El radio atómico disminuye al avanzar hacia la derecha en un período. Ello se debe a que al aumentar el número atómico crece la atracción del núcleo sobre el electrón más externo disminuyendo la distancia (radio) entre ellos. Al bajar en un grupo crece el radio atómico por disminuir la fuerza atractiva del núcleo sobre el electrón más externo (aumenta la distancia que los separan al incrementarse los niveles ocupados). Por tanto, el orden creciente del radio atómico es $F < Na < Cl$.

b) Aumenta al avanzar de izquierda a derecha en un período por incrementarse la fuerza atractiva del núcleo sobre el electrón más externo (crece la carga nuclear efectiva y disminuye el radio).

Al bajar en un grupo disminuye la energía potencial al disminuir la fuerza atractiva del núcleo sobre el electrón más externo (aumenta el radio y se mantiene la carga nuclear efectiva). El orden creciente es $Na < Cl < F$.

c) Es la tendencia de los elementos a formar aniones estables por conseguir configuración electrónica estable de gas noble. Los que lo forman más fácilmente son los halógenos y los presentan más dificultad para formarlos son los elementos alcalinos. El orden creciente es $Na < F < Cl$.

d) El orden creciente, debido a Pauling, es $Na < Cl < F$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- a) Indica, razonando la respuesta, si cada una de las siguientes configuraciones electrónicas es o no posible. En el caso de ser posible indica en que período y grupo de la Tabla Periódica está el elemento al que corresponde dicha configuración electrónica.

- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$.
- $1s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^3$.
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0 4s^2 4p^5$.

b) Escribe la configuración electrónica correspondiente a Cr (Z = 24) y Se (Z = 21). Indica los valores de los números cuánticos de los electrones desapareados de cada uno de ellos.

Solución:

a) La configuración electrónica 1) es correcta por situar, en orden creciente de energía, los electrones en los correspondientes subniveles, y además cumpliendo las reglas de exclusión de Pauli y de máxima multiplicidad de Hund.

La 2) es incorrecta por incumplir la regla de construcción (colocar los electrones en orden creciente de energía), ya que se ha saltado el subnivel 2s.

En la 3) se incumple el principio de exclusión de Pauli, pues al ocupar 3 electrones el subnivel 3s, hay un electrón con los cuatro números cuánticos iguales.

También la configuración electrónica 4) es imposible, pues para comenzar a ocuparse el subnivel 4p, ha de completarse con 10 electrones el subnivel 3d.

b) La configuración electrónica de cada elemento es:

Cr (Z = 24): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$. (Es más estable que $3d^4 4s^2$).

Se (Z = 21): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$.

Para los cinco electrones desapareados del Cr en el subnivel 3d, sus números cuánticos son: $n = 3$; $l = 2$; $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$; $m_s = +\frac{1}{2}$ para todos; para el electrón desapareado de subnivel 4s, sus números cuánticos son: $n = 4$; $l = 0$; $m_l = 0$; $m_s = +\frac{1}{2}$.

PROBLEMA 1.- En un recipiente cerrado de 1 L de capacidad se introducen 3 moles de NOCl y se calienta a 600 °C hasta que se alcanza el siguiente equilibrio:

$2 \text{ NOCl (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ NO (g)} + \text{ Cl}_2 \text{ (g)}$. Una vez alcanzado el equilibrio se observa que el NOCl se encuentra disociado en un 26 %.

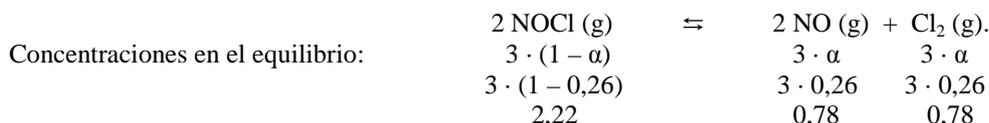
- Determina el valor de la constante de equilibrio K_c a esa temperatura.
- Calcula las presiones parciales de cada uno de los gases presentes y la presión total en el equilibrio.
- ¿En qué sentido se desplazará el equilibrio si el volumen del recipiente se reduce a la mitad. Razona a respuesta.

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

Solución:

a) La concentración inicial del PCl_5 es: $M = \frac{n \text{ moles}}{V \text{ litros}} = \frac{3 \text{ moles}}{1 \text{ L}} = 3 \text{ M}$.

En el equilibrio, conocido el grado de disociación, las concentraciones son:



Sustituyendo las concentraciones anteriores en la constante de equilibrio y operando:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2} = \frac{0,78^3 \text{ M}^3}{2,22^2 \text{ M}^2} = 0,096 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

b) Despejando la presión en la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo valores y operando, se obtiene la presión parcial de cada gas en el equilibrio:

$$P_{\text{NOCl}} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2,22 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 873 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 158,9 \text{ atm}.$$

$$P_{\text{NO}} = P_{\text{Cl}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,78 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 873 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 55,84 \text{ atm}$$

$$P_t = 158,9 \text{ atm} + 2 \cdot 55,84 \text{ atm} = 270,58 \text{ atm}$$

c) Si el volumen se reduce a la mitad se incrementa el número de moléculas por unidad de volumen, aumenta la concentración, y el sistema restablece el equilibrio haciendo reaccionar moléculas de NO y Cl_2 para que, formando NOCl, decrezca la concentración de los gases, el número de moléculas por unidad de volumen. Por ello, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que aparece un menor número de moles, hacia la izquierda.

Resultado: a) $K_c = 1,8 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$; c) $K_p = 57,56 \text{ atm}$.

PROBLEMA 2.- Se hace pasar una corriente continua y constante de 10 A a través de una disolución acuosa de sulfato de níquel (II). En el cátodo se forma Ni (s) y H_2 (g), siendo el rendimiento de la corriente del 60 % en Ni y del 40 % en H_2 .

- Calcula la masa de níquel depositada en el cátodo en 1 hora.
- Calcula el volumen de hidrógeno, medido en condiciones normales, formado en 1 h.

DATOS: $A_r(\text{Ni}) = 58,7 \text{ u}$; $F = 96.500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

a) Aplicando la expresión deducida de las leyes de Faraday, se obtiene la masa de níquel e hidrógeno depositada en el cátodo según el rendimiento de la corriente:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{58,7 \text{ g} \cdot \cancel{\text{mol}^{-1}} \cdot 10 \text{ A} \cdot \cancel{3.600 \text{ s}} \cdot 60}{2 \cdot 96500 \cancel{\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot 100} = 6,57 \text{ g Ni};$$

$$m' = \frac{M' \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{2 \text{ g} \cdot \cancel{\text{mol}^{-1}} \cdot 10 \text{ A} \cdot \cancel{3.600 \text{ s}} \cdot 40}{1 \cdot 96500 \cancel{\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot 100} = 0,3 \text{ g H}_2.$$

b) Los moles de hidrógenos correspondientes a los 0,3 g son: $n = \frac{\text{gramos}}{M} = \frac{0,3 \text{ g}}{2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,15,$

que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales después de despejar el volumen, sustituir las demás variables por sus valores y operar, se tiene:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,15 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \cancel{\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \cdot 273 \cancel{\text{K}}}{1 \cancel{\text{atm}}} = 3,36 \text{ L}.$$

Resultado: a) 6,57 g Ni y 0,3 g H₂; b) V = 3,36 L.