

CUESTIÓN 1.- Considere los elementos: A (Z = 9) y B (Z = 13).

- Escribe la configuración electrónica de cada uno.**
- Identifica el nombre, símbolo, grupo y periodo de cada elemento.**
- Justifica cuál es el elemento de menor energía de ionización.**
- Formula el compuesto binario formado por los elementos A y B, nómbralo e indica el tipo de enlace que presenta.**

Solución:

a) La configuración electrónica de cada elemento propuesto es:

A (Z = 9): $1s^2 2s^2 2p^5$; B (Z = 13): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.

b) Los nombres, símbolo y grupos en los que se encuentran en la tabla periódica son:

A (Z = 9): Flúor, F, grupo 17, periodo segundo; B (Z = 13): Aluminio, Al, grupo 13, periodo tercero.

c) Energía de ionización es la energía que hay que suministrar a un átomo neutro, gaseoso y en su estado electrónico fundamental, para arrancarle un electrón y convertirlo en ión monopositivo en el mismo estado gaseoso y fundamental.

Esta propiedad periódica aumenta en los periodos al avanzar en él, pues el electrón más externos, al situarse en el mismo nivel energético y aumentar la carga nuclear del átomo, es más fuertemente atraído por el núcleo y se necesita aplicar más cantidad de energía para arrancarlo. En los grupos decrece al bajar en ellos, ya que el electrón más externos, va situándose en niveles energéticos cada vez más alejados del núcleo, y por ello, es más débilmente atraído por él y se necesita aplicar menos cantidad de energía para arrancarlo. Luego, el de menor energía de ionización es el B, aluminio, (Al).

d) El compuesto binario que forman estos elementos al combinarse es el trifluoruro de aluminio, AlF_3 , siendo el enlace que une a los átomos el iónico.

CUESTIÓN 3.- Sobre una disolución que contiene iones Hg^{2+} 0,010 M y Ag^+ 0,020 M se va añadiendo gota a gota otra disolución con iones IO_3^- . Considera que la adición de las gotas de IO_3^- no produce cambio de volumen.

a) **Escribe los equilibrios de solubilidad ajustados de las dos sales de IO_3^- , detallando el estado de todas las especies.**

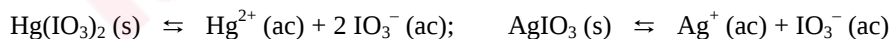
b) **Escribe la expresión de K_{ps} en función de la solubilidad y calcula la solubilidad molar de $Hg(IO_3)_2$ y $AgIO_3$.**

c) **¿Cómo varía la solubilidad de los yodatos de mercurio y plata al añadir un exceso de yodato a la disolución?**

Datos. $K_s (Hg(IO_3)_2) = 2,0 \cdot 10^{-19}$; $K_{ps} (AgIO_3) = 3,0 \cdot 10^{-8}$.

Solución:

a) El equilibrio de ionización o de solubilidad de las sales que se obtienen son:



b) La expresión del producto de solubilidad es:

$$K_{ps} (Hg(IO_3)_2) = [Hg^{2+}] \cdot [IO_3^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 \rightarrow 4s^3 = 2,0 \cdot 10^{-19}; \quad s_{(Hg(IO_3)_2)} = 3,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$
$$K_{ps} (AgIO_3) = [Ag^+] \cdot [IO_3^-] = s \cdot s = s^2 \rightarrow s^2 = 3,0 \cdot 10^{-8}; \quad s_{(AgIO_3)} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$

c) La adición de yodato a la disolución incrementa la concentración de iones yodato, IO_3^- , lo que provoca que el equilibrio, para mantener constante el producto de solubilidad, disminuya la concentración de iones Hg^{2+} y Ag^+ en sus respectivas disoluciones, consiguiéndolo al desplazar hacia la izquierda, los correspondientes equilibrios, provocando una disminución de la solubilidad de las sales.

En resumen, la solubilidad del yodato de mercurio, $(Hg(IO_3)_2)$, y yodato de plata, $AgIO_3$, por efecto del ión común, disminuye al aumentar la concentración de iones yodato en su disolución.

CUESTIÓN 4.- La reacción $CHCl_3 (g) + Cl_2 (g) \rightarrow CCl_4 (g) + HCl (g)$ es de primer orden con respecto a $CHCl_3$ y de orden $\frac{1}{2}$ con respecto a Cl_2 .

a) **Escribe la ecuación de velocidad y determina el orden total de la reacción.**

- b) Deduce las unidades de la constante de velocidad.
 c) Justifica cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento de volumen a temperatura constante.
 d) Justifica cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento de temperatura.

Solución:

a) La ecuación de velocidad para la reacción propuesta es: $v = k \cdot [\text{CHCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]^{1/2}$.

El orden total de una reacción es la suma de los órdenes respecto a cada una de las sustancias que aparecen en la ecuación de velocidad. Como la reacción es de primer orden respecto de CHCl_3 y de orden $\frac{1}{2}$ respecto de Cl_2 , el orden total de la reacción es $1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$.

b) Sabiendo que las unidades de la velocidad son $\text{moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, despejando la constante de velocidad de la ecuación, sustituyendo cada dato por sus unidades y operando se tiene:

$$k = \frac{v}{[\text{CHCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]^{1/2}} = \frac{\text{moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot (\text{moles} \cdot \text{L}^{-1})^{1/2}} = \text{moles}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}.$$

c) Al aumentar el volumen a temperatura constante, disminuirá la concentración de los reactivos y por tanto disminuirá también la velocidad de reacción.

d) Según la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$, un aumento de temperatura aumenta el exponente, $e^{-E_a/RT}$, la constante de velocidad k y, por tanto, la velocidad de reacción.

CUESTIÓN 5.- El clorato de potasio, en medio ácido, reacciona con aluminio formándose tricloruro de aluminio, cloro molecular, cloruro de potasio y agua.

a) Formula y ajusta las semirreacciones de oxidación y reducción que tienen lugar.

b) Ajusta las reacciones iónica y molecular por el método del ión-electrón.

c) Calcula el volumen de una disolución de clorato de potasio de concentración $1,67 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ que se necesita para oxidar $0,54 \text{ g}$ de aluminio.

DATOS. Masas atómicas (u): O = 16,0; Al = 27,0; Cl = 35,5; K = 39,1.

Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:

Semirreacción de oxidación: $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^-$;

Semirreacción de reducción: $2 \text{ClO}_3^- + 10 \text{e}^- + 12 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$

b) Para eliminar los electrones intercambiados entre ambas semirreacciones, se multiplica la de oxidación por 10, la de reducción por 3, se suman y se obtiene la ecuación iónica ajustada:

$6 \text{ClO}_3^- + 30 \text{e}^- + 36 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{Cl}_2 + 18 \text{H}_2\text{O}$

$10 \text{Al} \rightarrow 10 \text{Al}^{3+} + 30 \text{e}^-$.

$6 \text{ClO}_3^- + 10 \text{Al} + 36 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{Cl}_2 + 10 \text{Al}^{3+} + 18 \text{H}_2\text{O}$.

Completando los iones de la ecuación iónica se tiene la ecuación molecular ajustada. Hay que tener presente que los 36H^+ corresponden al ácido clorhídrico, HCl :

$6 \text{KClO}_3 + 10 \text{Al} + 36 \text{HCl} \rightarrow 3 \text{Cl}_2 + 10 \text{AlCl}_3 + 6 \text{KCl} + 18 \text{H}_2\text{O}$.

c) Los moles de aluminio que se quieren oxidar son:

$$n(\text{Al}) = \frac{0,54 \text{ g}}{27,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,020 \text{ moles, necesitándose, según la estequiometría de la ecuación, los}$$

siguientes moles de clorato de potasio: $n(\text{KClO}_3) = n(\text{Al}) \cdot \frac{6}{10} = 0,020 \text{ moles} \cdot \frac{6}{10} = 0,012 \text{ moles}$ que se encuentran disueltos en la disolución a utilizar, cuya concentración molar es:

$$1,67 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{122,6 \text{ g}} = 0,014 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ y el volumen en el que se encuentran disueltos los}$$

$$0,012 \text{ moles de KClO}_3 \text{ es: } [\text{KClO}_3] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} \Rightarrow V(\text{KClO}_3) = \frac{0,012 \text{ moles}}{0,014 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,86 \text{ L} = 860 \text{ mL}.$$

Resultado: c) V = 0,86 L = 860 mL.

PROBLEMA 3.- El compuesto NOBr (g) se descompone según la reacción: $2 \text{NOBr (g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO (g)} + \text{Br}_2 \text{(g)}$ ($\Delta H = +16,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). En un matraz de 1,0 L se introducen 2,0 moles de NOBr. Cuando se alcanza el equilibrio a 25 °C, se observa que se han formado 0,050 moles de Br₂. Calcula:

- Las concentraciones de cada especie en el equilibrio.
- K_c y K_p .
- La presión total.
- Justifica dos formas de favorecer la descomposición del NOBr.

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

Solución:

a) Lo moles de cada sustancia antes y en el equilibrio, suponiendo que de NOBr (g) reaccionan “x” moles son:

	$2 \text{NOBr (g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO (g)} + \text{Br}_2 \text{(g)}$	
Moles al inicio:	2,0	0
Moles en el equilibrio:	$2,0 - 2x$	$2x$
		$x = 0,050$

Los moles de cada especie en el equilibrio son:

$n(\text{NOBr}) = 2,0 - 2 \cdot 0,050 = 1,9 \text{ moles}$; $n(\text{NO}) = 2 \cdot x = 2 \cdot 0,05 \text{ moles} = 0,10 \text{ moles}$;

Al ser el volumen del reactor 1 L, la concentración de cada especie en el equilibrio coincide con sus moles, es decir, $[\text{NOBr}] = 1,9 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{NO}] = 0,10 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Br}_2] = 0,050 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$.

b) Llevando las concentraciones anteriores a la constante de equilibrio K_c y operando se tiene:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{Br}_2]}{[\text{NOBr}]^2} = \frac{0,1^2 \text{ M}^2 \cdot 0,05 \text{ M}}{1,9^2 \text{ M}^2} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \text{ M}.$$

De la relación entre las constantes de equilibrio K_c y K_p , teniendo presente que $\Delta n = \text{moles gaseosos de los productos} - \text{moles gaseosos de los reactivos}$, $\Delta n = 3 - 2 = 1$, sustituyendo valores y operando se tiene:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ atm}.$$

c) Despejando la presión de la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo las variables por sus valores y operando se tiene:

$n_t = 1,9 \text{ moles} + 0,1 \text{ moles} + 0,05 \text{ moles} = 2,1 \text{ moles}$;

$$P_{\text{total}} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2,1 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 51 \text{ atm}.$$

d) Incrementar la descomposición del NOBr puede realizarse de varias formas:

Una primera sería aumentando la temperatura. Como la reacción es endotérmica, el aumento de temperatura proporciona un aumento de calor, por lo que el sistema evoluciona, según el principio de Le Chatelier, desplazándose en el sentido en el que la reacción absorbe calor, hacia la derecha.

Una segunda consiste en disminuir la presión o aumentar el volumen del reactor, pues según el principio de Le Chatelier, el equilibrio se desplazará en el sentido en el que aparece un mayor número de moles gaseosos, hacia los productos.

Resultado: a) $[\text{NOBr}] = 1,9 \text{ M}$; $[\text{NO}] = 0,10 \text{ M}$; $[\text{Br}_2] = 0,050 \text{ M}$; b) $K_c = 1,4 \cdot 10^{-4}$; $K_p = 3,4 \cdot 10^{-3}$; $P_t = 51 \text{ atm}$.

PROBLEMA 4.- El agua de una piscina a la que se ha añadido ácido hipocloroso tiene un pH = 7,5.

a) Escribe la reacción y calcula la concentración inicial del ácido hipocloroso en la piscina.

b) Si observamos que el pH de la piscina ha aumentado hasta 7,8, justifica con las reacciones adecuadas y sin hacer cálculos, cuál de los siguientes reactivos debemos añadir para restablecer el pH a 7,5: NaOH; HCl; NaCl.

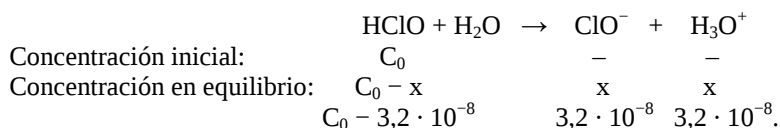
DATO. $K_a(\text{ácido hipocloroso}) = 3,2 \cdot 10^{-8}$.

Solución:

a) Si el pH de la disolución es 7,5, la concentración de iones oxonios en la misma es:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7,5} = 10^{0,5} \cdot 10^{-8} = 3,2 \cdot 10^{-8} \text{ M}.$$

Siendo C_0 la concentración inicial del ácido hipocloroso, HClO, y $3,2 \cdot 10^{-8} \text{ M}$, la concentración de protones en el equilibrio, la concentración de cada una de las especies al inicio y en el equilibrio son:



Llevando estas concentraciones a la constante ácida del HClO, K_a , despejando C_0 y operando se tiene el valor de la concentración inicial del ácido:

$$K_a = \frac{[\text{ClO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}]} \text{ de donde: } 3,2 \cdot 10^{-8} = \frac{(3,2 \cdot 10^{-8})^2}{C_0 - 3,2 \cdot 10^{-8}} \Rightarrow C_0 = 6,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

b) El reactivo a añadir ha de ser el que aporte pequeña cantidad de iones oxonios, H_3O^+ , pues es pequeña la diferencia que se produce entre los pH.

De los reactivos propuestos, el NaOH no provoca el efecto pretendido por ser una base y no aportar iones oxonios.

La sal NaCl, en disolución se disocia en sus correspondientes iones Na^+ y Cl^- , ácido y base conjugadas extremadamente débiles que no sufren hidrólisis y, por ello, tampoco aportan iones oxonios.

El ácido HCl es un ácido fuerte que se disocia totalmente aportando iones oxonios, por lo que es el reactivo a utilizar para disminuir el pH de la piscina hasta el valor 7,5..

Resultado: a) $[\text{HClO}] = 6,4 \cdot 10^{-8} \text{ M}$; b) Se añade el reactivo HCl.

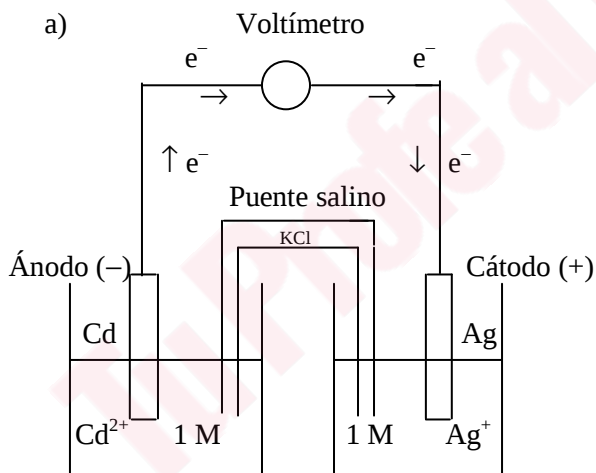
CUESTIÓN 5.- Responde las siguientes cuestiones:

a) Dibuja el esquema de una pila utilizando como electrodos una barra de cadmio y otra de plata. Identifica todos los elementos que la forman, e indica el sentido del movimiento de los electrones.

b) Escribe las reacciones que tienen lugar en el cátodo y en el ánodo, y calcula el potencial de la pila.

Datos. $E^0(\text{V})$: $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd} = -0,40$; $\text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,80$.

Solución:



b) Las semirreacciones que se producen en los electrodos son:

Ánodo: $\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^-$; Cátodo: $\text{Ag}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$;

$$E_{\text{pila}} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ánodo}} = 0,80 - (-0,40) = 1,20 \text{ V}$$