

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Considera los elementos de número atómico $Z = 7, 9, 11$ y 16 .

- Escribe sus configuraciones electrónicas, el nombre, el símbolo, y el grupo del sistema periódico al que pertenecen.**
- Justifica cuál tendrá mayor y cuál tendrá menor primer potencial de ionización.**
- Indica el compuesto formado entre los elementos de $Z = 9$ y $Z = 11$. Justifica el tipo de enlace.**
- Escribe la configuración electrónica del anión más estable del elemento de $Z = 16$, e indica el nombre y el símbolo del átomo isoelectrónico.**

Solución:

a) La configuración electrónica de los elementos propuestos es:
 $Z = 7$: $1s^2 2s^2 2p^3$. Corresponde al elemento nitrógeno, N, que se encuentra situado en el 2º período grupo 15.
 $Z = 9$: $1s^2 2s^2 2p^5$. Es el elemento flúor, F, perteneciente al período 2º grupo 17.
 $Z = 11$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Se trata del elemento sodio, Na, situado en el período 3º grupo 1.
 $Z = 16$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Es la que corresponde al elemento azufre, S, perteneciente al período 3º grupo 16.

b) El potencial de ionización es la energía necesaria que hay que aplicar a un átomo neutro, gaseoso y en su estado electrónico fundamental, para arrancarle el último electrón y convertirlo en un catión monopositivo, también gaseoso y en estado electrónico fundamental.

Es una propiedad periódica que crece al avanzar en un período (en este sentido crece la fuerza atractiva núcleo-último electrón situado en el mismo nivel energético), y disminuye al bajar en un grupo (crece la carga nuclear pero el último electrón se va situando en niveles energéticos cada vez más alejado del núcleo, decreciendo la fuerza atractiva). Luego, el elemento con mayor potencial de ionización es el F, mientras que el de menor potencial es el Na.

c) El compuesto que se forma es el fluoruro sódico, NaF. Al estar formado por la unión de dos elementos con mucha diferencia de electronegatividad, el más electronegativo de la tabla periódica, el flúor, y uno de los menos electronegativos, el sodio, se produce una cesión-captación de electrones entre ellos, formándose los iones Na^+ y F^- , cuya atracción electrostática es lo que se conoce como enlace iónico.

d) El anión es la especie que se forma después que un átomo de un elemento acepta electrones. Un átomo del elemento azufre gana dos electrones y forma el anión sulfuro, cuya configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, que es la que corresponde también al elemento gas noble de $Z = 18$, argón, Ar.

CUESTIÓN 2.- Se preparan disoluciones acuosas de igual concentración de las especies: cloruro de sodio, acetato de sodio e hidróxido de sodio. Contesta de forma razonada:

- ¿Qué disolución tiene menor pH?**
- ¿Qué disolución no cambia su pH al diluirla con agua?**
- ¿Se producirá reacción si se mezclan las tres disoluciones?**
- ¿Cuál es la K_b de la especie básica más débil?**

DATOS: K_a (ácido acético) = $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Solución:

a) Las sales cloruro de sodio y acetato de sodio se encuentran totalmente ionizadas en disolución, y excepto los iones Na^+ y Cl^- , ácido y base conjugados muy débiles de la base y ácido muy fuertes NaOH y HCl, no sufren hidrólisis, mientras que si se hidroliza el anión acetato, CH_3COO^- , responsable del pH de la disolución.

El hidróxido de sodio es una base muy fuerte, totalmente ionizada en sus iones, Na^+ , que como se indicó anteriormente no sufre hidrólisis, y OH^- , cuya concentración es responsable del pH básico de su disolución; $pH \gg 7$.

La ecuación de hidrólisis del anión acetato es: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$, por lo que, al incrementar la concentración de iones hidróxidos, proporciona a la disolución un pH básico menor que el anterior; $\text{pH} > 7$

La disolución del cloruro de sodio en la que no hay hidrólisis por parte de ninguno de sus iones, presenta un pH neutro; $\text{pH} = 7$.

b) La disolución de cloruro de sodio, sea cual sea su concentración, seguirá siempre formada por los mismos iones, razón por la que, sea cuál sea su concentración, siempre será su $\text{pH} = 7$. Luego, ésta disolución es la que no modificará su pH con la dilución.

c) La mezcla de dos disoluciones de sales y una de hidróxido nunca puede producir una reacción, pues en disolución aparecen iones Na^+ , Cl^- y CH_3COO^- , pertenecientes a las sales que se han mezclados y del hidróxido, e iones OH^- procedentes de la base fuerte y de la hidrólisis del anión acetato, por lo que, al no haber iones pertenecientes a un ácido, iones oxonios, nunca se producirá reacción química.

d) La especie básica más débil es el anión Cl^- , base conjugada extremadamente débil del ácido muy fuerte HCl, cuya K_a es de un valor tan elevado, que la correspondiente K_b de la base puede considerarse 0: $K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{\infty} = 0$.

Al aparecer como dato la K_a del ácido acético, puede que el problema se refiera a la base conjugada, relativamente fuerte, anión acetato, cuyo valor de K_b es:

$$K'_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10}.$$

PROBLEMA 5.- Se introducen 0,5 moles de pentacloruro de antimonio en un recipiente de 2 L. Se calienta a 200 °C y una vez alcanzado el equilibrio, hay presentes 0,436 moles del compuesto. Todas las sustancias son gaseosas a esa temperatura.

- Escribe la reacción de descomposición del pentacloruro de antimonio en cloro molecular y tricloruro de antimonio.**
- Calcula K_c para la reacción anterior.**
- Calcula la presión total de la mezcla en el equilibrio.**

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

Solución:

a) La ecuación correspondiente a la descomposición del pentacloruro de antimonio es:



b) Si se introducen 0,5 moles de SbCl_5 y en el equilibrio aparecen 0,436 moles, resulta que se han disociado $0,5 - 0,436 = 0,064$ moles, que son los moles que hay en el equilibrio de SbCl_3 y de Cl_2 , siendo las concentraciones de todas las especies en el equilibrio:

$$[\text{SbCl}_5] = \frac{0,436 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,218 \text{ M}; \quad [\text{SbCl}_3] = [\text{Cl}_2] = \frac{0,064 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,032 \text{ M}.$$

Llevando estos valores de concentración a la constante de equilibrio K_c y operando, sale el valor:

$$K_c = \frac{[\text{SbCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{SbCl}_5]} = \frac{0,032^2 \text{ M}^2}{0,218 \text{ M}} = 4,69 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

c) Conocidos los moles de cada especie en el equilibrio, se hallan los totales y se llevan a la ecuación de estado de los gases ideales, después de despejar la presión, se opera para las condiciones del problema y se obtiene la presión total en el equilibrio.

$n_t = 0,436 + 0,064 + 0,064 = 0,564$ moles. a los que corresponden la presión total:

$$P_{\text{eq}} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,564 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 473 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 10,94 \text{ atm};$$

Resultado: b) $K_c = 4,69 \cdot 10^{-3}$; c) $P_{\text{eq}} = 10,94 \text{ atm}$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Considera las sustancias Br₂, HF, Al y KI.

- Indica el tipo de enlace que presenta cada una de ellas.
- Justifica si conducen la corriente eléctrica a temperatura ambiente.
- Escribe las estructuras de Lewis de aquellas que sean covalentes.
- Justifica si HF puede formar enlace de hidrógeno.

Solución:

a) En el Br₂ se unen dos átomos de bromo compartiendo un par de electrones, lo que indica que se unen mediante un enlace covalente.

En la sustancia HF, ambos átomos se unen mediante un enlace covalente al compartir un par de electrones. Debido a la diferencia de electronegatividad entre ambos átomos, el enlace se encuentra muy polarizado.

El aluminio es un metal en el que sus átomos se unen mediante un enlace metálico.

El KI es un compuesto cristalino en el que los átomos, después de convertirse en los respectivos iones, K⁺ y I⁻, debido a su gran diferencia de electronegatividad, se unen mediante un enlace iónico, fuerza de naturaleza electrostática entre los iones.

b) El bromo, sustancia covalente apolar no conduce la corriente eléctrica por no ser posible la circulación de cargas.

La sustancia HF, covalente muy polar, puede ser algo conductora de la electricidad al igual que lo es el agua.

El metal aluminio es un buen conductor de la electricidad, pues contiene bandas llenas o semillenas de electrones superpuestas a bandas vacías, lo que favorece el movimiento de cargas por todo el metal.

El yoduro de potasio en estado sólido, donde las cargas positivas y negativas se encuentran fijas en la red, no son conductores de la electricidad, pero fundidos o en disolución, donde las cargas quedan liberadas, son conductores de la electricidad al producirse la movilidad de las cargas mismas.

c) La estructura de Lewis de las especies covalentes Br₂ y HF son:



d) El fluoruro de hidrógeno puede formar enlace por puente de hidrógeno, por estar unido el átomo de hidrógeno a un átomo muy pequeño y de muy elevada electronegatividad. El enlace se encuentra muy polarizado, H^{δ+} — F^{δ-}, uniéndose electrostáticamente, el polo positivo una molécula con el negativo de la vecina, enlace de hidrógeno.

CUESTIÓN 2.- Para la reacción A + B → C se obtuvieron los siguientes resultados:

ENSAYO	[A] mol · L ⁻¹	[B] mol · L ⁻¹	v (mol · L ⁻¹ · s ⁻¹)
1º	0,1	0,1	x
2º	0,2	0,1	2 · x
3º	0,1	0,2	4 · x

- Determina la ecuación de velocidad.
- Determina las unidades de la constante cinética k.
- Indica cuál de los dos reactivos se consume más deprisa.
- Explica cómo se modifica la constante cinética, k, si se añade más reactivo B al sistema.

Solución:

a) La velocidad de una reacción se determina multiplicando la constante de velocidad por las concentraciones de los reactivos elevado, cada uno de ellos, a un exponente obtenido de forma experimental, es decir, $v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$.

Observando las experiencias 1º y 2º se ve que, manteniendo constante la concentración de la especie B y duplicando la de la especie A, la velocidad de reacción se hace doble. Si se divide la segunda experiencia entre la primera aparece para α el valor 1.

Velocidad experiencia 1: $x = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$; velocidad experiencia 2: $2 \cdot x = k \cdot [2 \cdot A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$

Sustituyendo valores en cada una de ellas y dividiendo la segunda entre la primera:

$$\frac{2 \cdot x}{x} = \frac{k \cdot 2^\alpha \cdot 0,1^\alpha \cdot 0,1^\beta}{k \cdot 0,1^\alpha \cdot 0,1^\beta} \Rightarrow 2 = 2^\alpha \Rightarrow \alpha = 1$$

El orden de reacción respecto al reactivo A es 1.

Por otra parte, de las experiencias 1º y 3º resulta que, manteniendo constante la concentración de A y duplicando la de B, la velocidad se hace 4 veces mayor. Procediendo igual que antes, es decir, dividiendo la 3ª experiencia entre la 1ª se obtiene para β el valor 2.

Velocidad experiencia 1: $x = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$; velocidad experiencia 2: $4 \cdot x = k \cdot [A]^\alpha \cdot [2 \cdot B]^\beta$

Sustituyendo valores en cada una de ellas y dividiendo la segunda entre la primera:

$$\frac{4 \cdot x}{x} = \frac{k \cdot 0,1^\alpha \cdot 2^\beta \cdot 0,1^\beta}{k \cdot 0,1^\alpha \cdot 0,1^\beta} \Rightarrow 4 = 2^\beta \Rightarrow \beta = 2$$

El orden de reacción respecto al reactivo B es 2.

Luego, la ecuación de la velocidad de reacción es: $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$.

b) Despejando de la ecuación anterior la constante de velocidad, y sustituyendo las demás variables por sus unidades, se obtiene sus unidades:

$$K = \frac{v}{[A] \cdot [B]^2} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

c) La velocidad de reacción indica la rapidez con la que unos reactivos se transforman en productos, y se mide por la variación de la concentración de un reactivo o producto en un intervalo de tiempo, es decir, por la variación del número de moles $\cdot \text{L}^{-1}$ que se consume o forma por coeficiente e intervalo de tiempo, es decir, $v = -\frac{\Delta A}{a \cdot \Delta t} = -\frac{\Delta B}{b \cdot \Delta t} = \frac{\Delta C}{c \cdot \Delta t}$, en donde el signo (-) indica que las especies A y B se están consumiendo y el C se está formando.

Por ser los coeficientes que acompañan a los reactivos en la reacción, a y b, iguales a 1, indica que la velocidad de desaparición de los reactivos A y B es la misma, e independiente de los exponentes, ordenes parciales, de los reactivos en la ecuación de velocidad.

d) La adición de un reactivo en el medio de reacción, no altera para nada el valor de la constante de equilibrio k, la cuál, como demostró Arrhenius en su ecuación, $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, sólo depende de la temperatura y variación de energía de activación, pues A, factor de frecuencia y orientación de colisiones, es constante para una determinada concentración.

PROBLEMA 4.- Se quiere recubrir la superficie superior de una pieza metálica rectangular de 3 cm · 4 cm con una capa de níquel de 0,2 mm de espesor realizando la electrolisis de una sal de Ni^{2+} .

a) Escribe la semirreacción que se produce en el cátodo.

b) Calcula la cantidad de níquel que debe depositarse.

c) Calcula el tiempo que debe transcurrir cuando se aplica una corriente de 3 A.

DATOS: Densidad del níquel = $8,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $F = 96.485 \text{ C}$; $A_r(\text{Ni}) = 58,7 \text{ u}$.

Solución:

a) La semirreacción de reducción que se produce en el cátodo es: $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$.

b) La superficie a recubrir es 12 cm^2 y el volumen de níquel que ha de depositarse es $V = 12 \cdot 0,02 = 0,24 \text{ cm}^3$, que multiplicado por la densidad del níquel proporciona la masa de este metal que se necesita: $\text{masa}(\text{Ni}) = d \cdot V = 8,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 0,24 \text{ cm}^3 = 2,136 \text{ g}$.

c) De las leyes de Faraday se deduce la expresión:

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \Rightarrow t = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot I} = \frac{2,136 \text{ g} \cdot 2 \cdot 96.485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}}{58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 3 \text{ A}} = 2.340,62 \text{ s}.$$

Resultado: b) 2,136 g Ni; c) 2.340,62 s.