

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1A.- Para los elementos A, B, C y D, de números atómicos 3, 10, 20 y 35, respectivamente:

- Escribe la configuración electrónica de cada uno de ellos.**
- Indica su situación en la tabla periódica. (período y grupo).**
- Justifica si los siguientes números cuánticos pueden corresponder a los electrones más externos de alguno de ellos, indicando a cuál: (2, 1, 0, + 1/2); (3, 0, 1, + 1/2); (3, 2, 1, + 1/2); (4, 1, 1, + 1/2).**
- Justifica cuál de estos elementos tienen la menor reactividad química.**

Solución:

- a) A (Z = 3): $1s^2 2s^1$; B (Z = 10): $1s^2 2s^2 2p^6$; C (Z = 20): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$;
D (Z = 35): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$

b) La situación de los elementos en un período se determina por el valor del número cuántico principal n, mientras que el grupo se obtiene según el valor de los electrones en su capa de valencia.

El elemento A, metal alcalino, se encuentra en el 2º período, grupo 1.

El elemento B, gas noble, se sitúa en el 2º período, grupo 18.

El elemento C, metal alcalinotérreo, está situado en el 4º período, grupo 2.

El elemento D, no metal halógeno, se encuentra situado en el 4º período, grupo 17.

c) Los números cuánticos (2, 1, 0, +1/2), corresponden al electrón 2p del elemento B.

Esta combinación de números cuánticos, (3, 0, 1, +1/2), es imposible, pues si $l = 0$, nunca puede tomar m_l el valor 1, ya que m_l siempre toma los valores entre $-l, \dots, 0, \dots, +l$.

La combinación (3, 2, 1, +1/2) coincide con los valores correctos de los números cuánticos, que corresponden con un electrón 3d, y no pertenece a ninguno de los elementos propuestos.

Por coincidir con los valores correctos de los números cuánticos, la combinación (4, 1, 1, +1/2) corresponde a uno de los electrones 4p del elemento D.

d) El elemento B, gas noble y, por ello, muy estable, es el que posee menor reactividad química.

CUESTIÓN 2A.- Las siguientes afirmaciones son todas falsas. Reescríbelas para que sean correctas, justificando los cambios realizados:

- Una disolución acuosa 0,01 M de ácido nítrico tiene pH = 4.**
- Un ácido muy débil ($K_a < 10^{-8}$) en disolución acuosa da lugar a un pH ligeramente superior a 7.**
- El valor de la constante de basicidad de la piridina ($K_b = 1,6 \cdot 10^{-9}$) es 4 veces el de la anilina ($K_b = 4 \cdot 10^{-10}$) y, a igualdad de concentraciones, su grado de disociación es 4 veces mayor.**
- Para aumentar una unidad el pH de una disolución acuosa de NaOH es necesario duplicar su concentración.**

Solución:

a) Una disolución acuosa de ácido nítrico de concentración 0,01 M tiene pH = 2. En efecto, el pH de una disolución es $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$, y como el ácido nítrico es muy fuerte y está totalmente ionizado, la concentración de los iones oxonios (protones hidratados) es la de la disolución, 0,01 M, por lo que, $\text{pH} = -\log 0,01 = 2$.

También se hace correcta la afirmación diciendo que, una disolución acuosa de ácido nítrico de concentración 10^{-4} M tiene un pH = 4. Ahora sería: $\text{pH} = -\log 10^{-4} = 4$.

b) La ionización del ácido es: $\text{HA}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{A}^-(\text{ac}) + \text{H}_3\text{O}^+$, y siempre se genera iones oxonios (protones hidratados) por muy pequeño que sea el valor de K_a , o lo que es lo mismo, por débil que sea el ácido. Luego, siempre será el $\text{pH} < 7$, siendo la afirmación correcta: Una disolución acuosa de un ácido, aunque sea muy débil, produce siempre un $\text{pH} < 7$.

c) La ecuación de ionización de una base es $\text{B}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{BH}^+(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$, y siendo α el grado de disociación, su valor se obtiene despreciando α frente a 1 en el denominador de la

expresión de K_b , despejándola y operando. En efecto, las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio de ionización de la base, siendo C_o su concentración inicial, son:

$$\begin{array}{ccccc} B(ac) + H_2O(l) & \rightleftharpoons & BH^+(ac) + OH^-(ac), \\ \text{Concentración en el equilibrio:} & & C_o \cdot (1 - \alpha) & & C_o \cdot \alpha \quad C_o \cdot \alpha \\ \text{que llevadas a } K_b: K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{C_o^2 \cdot \alpha^2}{C_o \cdot (1 - \alpha)} & \Rightarrow & \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C_o}}. \end{array}$$

Dividiendo la constante de basicidad de la piridina entre la de la anilina, se comprueba que, en efecto, la constante de basicidad de la piridina es 4 veces superior al de la anilina, y para una misma concentración, al dividir el grado de disociación de la piridina entre el de la anilina, se comprueba que es el doble.

Luego, la afirmación correcta es: El valor de la constante de basicidad de la piridina es 4 veces mayor que el de la anilina y, a igualdad de sus concentraciones, el grado de disociación de la piridina es doble que el de la anilina.

d) El pH de una disolución acuosa de una base, se obtiene despejándolo de la expresión: $pH + pOH = 14 \Rightarrow pH = 14 - pOH = 14 + \log [OH^-]$, de donde se deduce que, para que el pH de la disolución acuosa de una base aumente una unidad, ha de aumentar una unidad el $\log [OH^-]$, y ello se produce si $[OH^-]$ se hace 10 veces mayor. Por tanto, “para aumentar una unidad el pH de una disolución acuosa de NaOH hay que hacer 10 veces mayor su concentración”.

PROBLEMA 5ª.- Cuando se ponen 0,7 moles de N_2O_4 en un reactor de 10 L a 359 K se establece el equilibrio $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$ y la presión es de 3,3 atm. Calcula:

- La concentración molar de todas las especies en el equilibrio.
- El valor de K_c .
- Si el sistema se comprime hasta reducir el volumen a 8 L ¿cuál sería la presión total en el equilibrio?

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

Solución:

a) Llamando x a los moles de $N_2O_4(g)$ que se disocia para producir $2 \cdot x$ moles de $NO_2(g)$, los moles de cada especie al inicio y en el equilibrio son:

$$\begin{array}{ccc} N_2O_4(g) & \rightleftharpoons & 2 NO_2(g) \\ \text{Moles al inicio:} & & 0,7 \quad 0 \\ \text{Moles en el equilibrio:} & & 0,7 - x \quad 2 \cdot x \end{array}$$

Los moles totales en el equilibrio son: $n_t = 0,7 - x + 2 \cdot x = 0,7 + x$, y llevando este valor a la ecuación de estado de los gases ideales, despejando x, sustituyendo valores y operando, sale para x el valor: $P \cdot V = (0,7 + x) \cdot R \cdot T \Rightarrow x = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} - 0,7 = \frac{3,3 \text{ atm} \cdot 10 L}{0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 359 K} - 0,7 = 0,42 \text{ moles}$, y los moles de cada especie en el equilibrio: $0,7 - 0,42 = 0,28$ moles de N_2O_4 y $2 \cdot 0,42 = 0,84$ moles de NO_2 , y sus respectivas concentraciones: $[N_2O_4] = \frac{0,28 \text{ moles}}{10 L} = 0,028 M$ y $[NO_2] = \frac{0,84 \text{ moles}}{10 L} = 0,084 M$.

b) Llevando las concentraciones anteriores a la expresión de la constante de equilibrio K_c y operando se tiene el valor: $K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{0,084^2}{0,028} = 0,25$.

c) Si se representa por y los moles de $N_2O_4(g)$ que se disocian para formar $2 \cdot y$ moles de $NO_2(g)$, los moles de cada especie en el equilibrio son:

$$\begin{array}{ccc} N_2O_4(g) & \rightleftharpoons & 2 NO_2(g) \\ \text{Moles en el equilibrio:} & & 0,7 - y \quad 2 \cdot y \\ \text{y sus concentraciones: } [N_2O_4] = \frac{(0,7 - y) \text{ moles}}{8 L} M \text{ y } [NO_2] = \frac{2 \cdot y \text{ moles}}{8 L} M, \text{ que llevadas a la constante} \end{array}$$

de equilibrio K_c , y resolviendo la ecuación de segundo grado que aparece, sale para y el valor:

$$0,25 = \frac{\frac{4 \cdot y^2}{8^2}}{\frac{0,7-y}{8}} = \frac{4 \cdot y^2}{8 \cdot (0,7-y)} \Rightarrow 0,25 \cdot 8 \cdot 0,7 - 0,25 \cdot 8 \cdot y = 4 \cdot y^2 \Rightarrow 4 \cdot y^2 + 2 \cdot y - 1,4 = 0$$

$y = 0,39$ moles, siendo los moles totales en el equilibrio: $n'_t = 0,7 + y = 0,7 + 0,39 = 1,09$ moles, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales, despejando la presión, sustituyendo valores y operando, sale el valor:

$$P \cdot V = n_t \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n_t \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1,09 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 359 \text{ K}}{8 \text{ L}} = 4,011 \text{ atm.}$$

Resultado: a) $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,028 \text{ M}$; $[\text{NO}_2] = 0,084 \text{ M}$; b) $K_c = 0,25$; c) $P = 4,011 \text{ atm}$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1B.- Considera los procesos de licuación del hidrógeno: $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{l})$, $\Delta H_1 = -1,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; y de combustión del mismo gas: $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\Delta H_c = -242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Justifica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

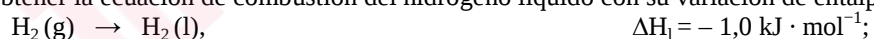
- En ambos procesos $\Delta S < 0$.**
- Ambos procesos son espontáneos a cualquier temperatura.**
- Para la combustión $\text{H}_2(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ se tiene $\Delta H'_c = -241 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.**
- La energía de cada enlace O – H es $242/2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.**

Solución:

a) Verdadera. Cuando en un sistema se produce un aumento del orden, la entropía del sistema disminuye, mientras que si lo que se produce es un incremento del desorden, la entropía aumenta. Como en ambos procesos se produce una disminución del número de moles gaseosos, o lo que es lo mismo, un aumento del orden molecular, en ambos procesos se cumple que la entropía disminuye.

b) Falsa. Un proceso es espontáneo cuando la variación de energía libre de Gibbs es menor que cero, $\Delta G < 0$. La variación de energía libre se obtiene de la expresión $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, y al ser tanto ΔH_1 como ΔS negativos, nunca serán los procesos espontáneos a altas temperaturas por ser $\Delta G > 0$.

c) Verdadera. Aplicando la ley de Hess, a los procesos de licuación y combustión del H_2 se puede obtener la ecuación de combustión del hidrógeno líquido con su variación de entalpía:



Si se invierte la ecuación de licuación del hidrógeno gaseoso (cambiando el signo a la entalpía) y se suma con la ecuación de combustión del hidrógeno gaseoso, se tiene:



d) Falsa. La entalpía de combustión del hidrógeno gaseoso a partir de las entalpías de enlaces es:

$$\Delta H_c = \sum a \cdot \Delta H^\circ_{\text{rotos}} - \sum b \cdot \Delta H^\circ_{\text{formados}} = \Delta H_{\text{H-H}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{O=O}} - 2 \cdot \Delta H_{\text{O-H}}, \text{ de donde, despejando la}$$

entalpía de enlace O – H, resulta: $\Delta H_{O-H} = \frac{\Delta H_{H-H} + \frac{1}{2} \Delta H_{O=O} - \Delta H_r}{2}$, de donde se deduce, que para que ΔH_{O-H} valga $121 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ha de cumplirse que $\Delta H_{H-H} = \Delta H_{O=O} = 0$.

CUESTIÓN 2B.- El hidróxido de magnesio es poco soluble en agua ($K_{ps} = 1,8 \times 10^{-11}$).

- Formula el equilibrio de disolución del hidróxido de magnesio y escribe la expresión para K_{ps} .
- Calcula la solubilidad en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- ¿Cómo afectaría a la solubilidad la adición de ácido clorhídrico?
- ¿Cómo afectaría a la solubilidad la adición de cloruro de magnesio?

Solución:

a) El equilibrio de disociación del hidróxido de cadmio es: $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2 \text{OH}^-$.

La concentración de Mg^{2+} en el equilibrio es igual a la solubilidad S , mientras que la de OH^- es, como la ecuación química pone de manifiesto, $2 \cdot S$. Luego, la expresión para el producto de solubilidad del compuesto es: $K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$, o en función de las solubilidades: $K_{ps} = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3$.

b) Despejando S de la segunda expresión del producto de solubilidad, resulta:

$$K_{ps} = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{4}} = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

c) Al añadir ácido clorhídrico se agregan iones H^+ , que reaccionan con los OH^- para formar H_2O , y al disminuir la concentración de los iones OH^- , se desplaza el equilibrio hacia la derecha aumentando la solubilidad del compuesto.

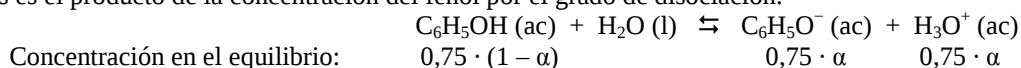
d) Si se añade cloruro de magnesio se incrementa la concentración de iones Mg^{2+} , lo que provoca el desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda y, por consiguiente, la disminución de la solubilidad.

PROBLEMA 2B.- El fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) es un ácido monoprótico muy débil. Una disolución acuosa 0,75 M de fenol tiene un pH = 5,0. Calcula:

- El grado de disociación.
- El valor de K_a del fenol.
- La disolución inicial se diluye hasta conseguir que el grado de disociación sea $3,0 \times 10^{-5}$. ¿Cuál será la concentración total de fenol tras la dilución?
- ¿Cuál es el pH de la disolución del apartado c)?

Solución:

a) La concentración de iones oxonios (protones hidratados) se obtiene: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5} \text{ M}$, y llamando α al grado de disociación, y sabiendo que en el equilibrio de ionización la concentración de los iones es el producto de la concentración del fenol por el grado de disociación:



De donde, α toma el valor: $\alpha = \frac{10^{-5}}{0,75} = 1,33 \cdot 10^{-5}$, que expresado en % es $1,33 \cdot 10^{-3} \%$.

b) Llevando los valores de concentración de cada especie a la constante de acidez del fenol se tiene, después de despreciar $1,33 \cdot 10^{-5}$ frente a 1 en el denominador:

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{0,75^2 \cdot 1,33^2 \cdot 10^{-10}}{0,75 \cdot (1 - 1,33 \cdot 10^{-5})} = 1,3 \cdot 10^{-10}.$$

c) Si se diluye la disolución inicial del fenol disminuye su concentración y aumenta su grado de disociación, por lo que, si ahora se designa por α' el nuevo grado de disociación y la concentración de los iones en el equilibrio de ionización son $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-] = C_o \cdot \alpha' = C_o \cdot 3 \cdot 10^{-5}$, mientras que el de $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] = C_o \cdot (1 - \alpha') = C_o \cdot (1 - 3 \cdot 10^{-5})$, y despreciando $3 \cdot 10^{-5}$ frente a 1, sustituyendo los valores de las concentraciones en la constante ácida del fenol, despejando C_o y operando:

$$K_a = \frac{[C_6H_5O^-] \cdot [H_3O^+]}{[C_6H_5OH]} \Rightarrow 1,3 \cdot 10^{-10} = \frac{C_o^2 \cdot 3^2 \cdot 10^{-10}}{C_o \cdot (1 - 3 \cdot 10^{-5})} = \frac{C_o \cdot 9 \cdot 10^{-10}}{1} \Rightarrow C_o = \frac{1,3 \cdot 10^{-10}}{9 \cdot 10^{-10}} = 0,144 \text{ M.}$$

d) La concentración de los protones hidratados, iones oxonios, de la disolución del apartado c) es $[H_3O^+] = 0,144 \cdot 3 \cdot 10^{-5} = 4,32 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, tomando menos logaritmo a dicha concentración, se obtiene el pH de la disolución: $\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log 4,32 \cdot 10^{-6} = 6 - \log 4,32 = 6 - 0,64 = 5,36$.

Resultado: a) $\alpha = 1,33 \cdot 10^{-5}$; b) $K_a = 1,3 \cdot 10^{-10}$; c) $[C_6H_5OH] = 0,144 \text{ M}$; d) $\text{pH} = 5,36$.

Tu Profecia al Rescate