

CUESTIÓN 1.- Para los elementos del segundo periodo:

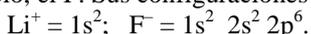
a) ¿Cuáles consiguen configuración de gas noble al ganar o perder un solo electrón? Escribe las configuraciones electrónicas ordenadas de los iones resultantes.

b) Ordena los elementos de los grupos 13 al 17 de acuerdo con el valor creciente de su radio atómico. Justifica la respuesta.

c. Define energía de ionización. Entre el elemento del grupo 1 y el del grupo 2, ¿cuál tiene mayor energía de ionización? Justifica la respuesta.

Solución:

a) De los elementos del segundo período, sólo el litio, Li, del grupo 1 y el flúor, F, del grupo 17, son los que pueden adquirir la configuración electrónica de gas noble, perdiendo un electrón, el Li, o ganándolo, el F. Sus configuraciones electrónicas, después de la pérdida y ganancia del electrón son:



b) El radio atómico es una propiedad periódica que decrece a medida que se avanza de izquierda a derecha en un período. La razón se encuentra en que la carga nuclear de los átomos crece en ese sentido, y el electrón diferenciador (electrón demás que tiene un átomo respecto al anterior en el período), se va ubicando en el mismo nivel energético, por lo que la fuerza atractiva núcleo-electrón diferenciador va haciéndose mayor al avanzar en el período, lo que provoca una contracción en el volumen del átomo y, en consecuencia, un descenso en el radio del átomo.

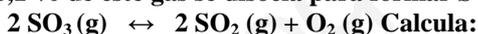
Luego, el orden de los elementos según el valor creciente del radio atómico es: $\text{Cl} < \text{S} < \text{P} < \text{Si} < \text{Al}$.

c) La energía de ionización es la energía que hay que suministrar a un átomo gaseoso, neutro y en su estado electrónico fundamental, para arrancarle un electrón y convertirlo en catión monovalente, gaseoso y en su estado electrónico fundamental.

Esta propiedad periódica aumenta al avanzar en un período de izquierda a derecha, debido a que en ese sentido aumenta la carga nuclear y el electrón diferenciador se van situando en el mismo nivel energético, aumentando, por tanto, la fuerza atractiva núcleo-electrón, y en consecuencia la energía de ionización. En los grupos, aunque al bajar en ellos la carga nuclear aumenta, los electrones se van situando en niveles cada vez más alejado del núcleo, disminuyendo la fuerza atractiva núcleo-electrón, y por tanto, la energía de ionización en el mismo sentido.

De lo expuesto se deduce que los elementos del grupo 1 tienen menor energía de ionización que los del grupo 2.

PROBLEMA 1.- En un reactor de 2,5 L se introducen 72 g de SO₃ (g). A una temperatura de 200 °C, el 58,1 % de este gas se disocia para formar SO₂ (g) y O₂ (g), según el siguiente equilibrio:



a) Las presiones parciales de los gases en el equilibrio.

b) El valor de K_p.

c) El valor de K_c.

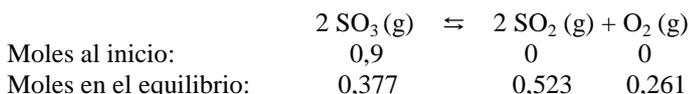
d) La presión total tras alcanzar el equilibrio.

Solución:

a) Los moles de SO₃ que se introducen en el reactor son:

$$n(\text{SO}_3) = \frac{g}{\text{masa molar}} = \frac{72 \text{ g}}{80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,9 \text{ moles.}$$

Si el 58,1 % del gas se disocia, queda en el equilibrio $0,9 \cdot 0,581$ moles de SO₃, se forman los mismos moles de SO₂ y la mitad de esos moles de oxígeno. Luego, los moles de cada especie al inicio y en el equilibrio son:



Los moles totales de gases en el equilibrio son: $n_t = 0,377 + 0,523 + 0,261 = 1,161$ moles totales.

Despejando de la ecuación de estado de los gases ideales la presión, sustituyendo las variables por sus valores y operando se obtiene el valor de la presión parcial de cada especie.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow P_p(\text{SO}_3) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,377 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 473 \text{ K}}{2,5 \text{ L}} = 5,85 \text{ atm.}$$

$$P_p(\text{SO}_2) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,523 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 473 \text{ K}}{2,5 \text{ L}} = 8,11 \text{ atm.}$$

$$P_p(\text{O}_2) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,261 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 473 \text{ K}}{2,5 \text{ L}} = 4,05 \text{ atm.}$$

b) Llevando las presiones parciales a la constante de equilibrio K_p y operando se obtiene su

valor:
$$K_p = \frac{P_p(\text{SO}_2)^2 \cdot P_p(\text{O}_2)}{P_p(\text{SO}_3)^2} = \frac{8,11^2 \cdot 4,05}{5,85^2} = 7,78.$$

c) De la relación existente entre las constantes de equilibrio, se determina el valor de K_c . En efecto, se cumple que $K_p = K_c (R \cdot T)^{\Delta n}$, siendo el Δn la diferencia entre los moles gaseosos de los productos de reacción y los moles gaseosos de los reactivos. En este caso $\Delta n = 3 - 2 = 1$. Luego,

$$K_c = \frac{K_p}{(R \cdot T)^1} = \frac{7,78}{0,082 \cdot 473} = 0,2.$$

d) La presión total se determina procediendo como en el apartado a).

$$P_t \cdot V = n_t \cdot R \cdot T \rightarrow P_t = \frac{n_t \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1,161 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 473 \text{ K}}{2,5 \text{ L}} = 18 \text{ atm.}$$

Resultado: a) $P_p(\text{SO}_3) = 5,85 \text{ atm}$; $P_p(\text{SO}_2) = 8,11 \text{ atm}$; $P_p(\text{O}_2) = 4,05 \text{ atm}$; b) $K_p = 7,78$; c) $K_c = 0,2$; e) $P_t = 18 \text{ atm}$.

PROBLEMA 2.- Se tiene 10 mL de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de concentración 0,022 M.

a) Suponiendo que los volúmenes son aditivos, ¿se formará precipitado de PbI_2 si los mezclamos con 20 mL de KI 0,033 M?

b) ¿Cuántos gramos de KI se podrían añadir a esos 10 mL sin que se forme precipitado? Supón que la adición de esos gramos no modifica el volumen final de la mezcla.

DATO: $K_{ps}(\text{PbI}_2) = 1,0 \cdot 10^{-8}$.

Solución:

a) Ambas sales se encuentran totalmente ionizadas.

Para conocer las concentraciones de los distintos iones en la disolución que se forma al mezclar ambas disoluciones, se determinan sus moles, se dividen por el volumen total de la nueva disolución y se halla el producto iónico, que se compara con el producto de solubilidad dado; si Q es menor o igual que K_{ps} no se producirá precipitación y si es mayor sí.

$$\text{Moles de } \text{Pb}(\text{NO}_3)_2: n = M \cdot V = 0,022 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,010 \text{ L} = 0,00022 \text{ moles de } \text{Pb}^{2+}.$$

$$\text{Moles de KI: } n' = M' \cdot V' = 0,033 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,020 \text{ L} = 0,00066 \text{ moles de } \Gamma^-.$$

El equilibrio de ionización del PbI_2 es: $\text{PbI}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \Gamma^-$.

Las concentraciones de los iones Γ^- y Pb^{2+} en la nueva disolución son:

$$[\Gamma^-] = \frac{0,00066 \text{ moles}}{0,030 \text{ L}} = 0,022 \text{ M}; \quad [\text{Pb}^{2+}] = \frac{0,00022 \text{ moles}}{0,030 \text{ L}} = 0,0073 \text{ M.}$$

Sustituyendo las concentraciones en la expresión del producto iónico del $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ y operando: $Q = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\Gamma^-]^2 = 0,0073 \text{ M} \cdot 0,022^2 \text{ M}^2 = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}^3$ que es bastante mayor que K_{ps} , lo que pone de manifiesto que sí se produce precipitación.

b) Como ya se ha expuesto, no se forma precipitado si el producto iónico es menor que el producto de solubilidad del compuesto poco soluble. De la expresión de K_{ps} se despeja la concentración de Γ^- necesaria para la precipitación, y de ella se determina la que hace que no se forme precipitación, por cumplirse la condición de la constante iónica, es decir, $Q = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\Gamma^-]^2 < K_{ps}$ y no hay precipitación.

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\Gamma^-]^2 \rightarrow [\Gamma^-] = \sqrt{\frac{K_{ps}}{[\text{Pb}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-8}}{0,022}} = 6,74 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

Luego, una concentración algo inferior a la obtenida, $6,74 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ hace que no se produzca precipitación, $6,25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, y de ella se determinan los gramos de KI.

Calculando el valor de Q para esta concentración supuesta, se tiene:

$Q = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\Gamma^-]^2 = 0,022 \text{ M} \cdot 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 0,86 \cdot 10^{-8} \text{ M}$, inferior al valor de K_{ps} , lo que significa que no se produce precipitación.

Moles KI: $n = M \cdot V = 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,01 \text{ L} = 6,25 \cdot 10^{-6} \text{ moles}$, a los que corresponden la masa: $6,25 \cdot 10^{-6} \text{ moles} \cdot 166 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,037 \cdot 10^{-3} \text{ gramos de KI}$.

Resultado: a) Hay precipitado; b) $1,037 \cdot 10^{-3}$ gramos de KI.

PROBLEMA 3.- Se preparan 100 mL de disolución de NiSO_4 disolviendo 3,01 g de dicha sal en agua y se someten a un proceso de electrolisis haciendo pasar durante 45 minutos una intensidad de corriente de 0,8 A.

- ¿Cuál es la reacción que tiene lugar en el cátodo?
- Enuncia la primera ley de Faraday.
- ¿Qué porcentaje del catión metálico presente en la disolución se deposita?
- ¿Cuánto tiempo se habría necesitado para depositar todo el metal?

Solución:

a) En el cátodo se produce la semirreacción de oxidación: $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$.

b) La masa de elemento que se deposita en cada electrodo de una cuba electrolítica, es directamente proporcional a la masa molar del mismo, a la cantidad de electricidad que recorre el circuito y al número de electrones que intervienen, es decir, $m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F}$.

c) La sal se encuentra totalmente ionizada en disolución, siendo su concentración la misma para

todas las sustancias en disolución: $[\text{NiSO}_4] = [\text{Ni}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{3,01 \text{ g}}{0,1 \text{ L}} = 0,195 \text{ M}$,
siendo los moles de Ni^{2+} presentes: $n(\text{Ni}^{2+}) = M \cdot V = 0,195 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,0195 \text{ moles}$, a los que corresponden la masa de $0,0195 \text{ moles} \cdot 86,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,69 \text{ g}$.

Aplicando la ley de Faraday, se obtiene la masa de níquel que se deposita en el cátodo:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{86,7 \text{ g} \cdot 0,8 \text{ A} \cdot 2.700 \text{ s}}{2 \cdot 96.500 \text{ A} \cdot \text{s}} = 0,97 \text{ g}.$$

El tanto por ciento de níquel depositado en el cátodo es: $\% = \frac{0,97 \cdot 100}{1,69} = 57,4 \%$.

d) Para depositar todo el níquel presente en la disolución, se hubiese necesitado el tiempo:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \Rightarrow t = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot I} = \frac{1,69 \text{ g} \cdot 2 \cdot 96500 \text{ A} \cdot \text{s}}{86,7 \text{ g} \cdot 0,8 \text{ A}} = 4.702,56 \text{ s} = 1,31 \text{ h}.$$

Resultado: c) 57,4 %; d) t = 1 h 31 min.

CUESTIÓN 3.- Justifica si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:

- El amoníaco (NH_3) es una sustancia apolar.
- El cloruro de sodio (NaCl) tiene mayor punto de fusión que el bromuro de potasio (KBr).
- Los metales apenas conducen la corriente eléctrica.
- En el etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) existen enlaces de hidrógeno.
- Los enlaces presentes en el agua y los presentes en el cloruro sódico (NaCl) hacen que ambos compuestos presenten la misma estructura.

Solución:

a) Falsa. Debido a la diferencia de electronegatividad, los enlaces $\delta^- \text{N} - \text{H}^{\delta+}$ se encuentran polarizados, y el momento dipolar resultante, suma vectorial de los momentos dipolares de enlace es mayor que cero, es decir, $\mu > 0$.

b) Verdadera. El valor del punto de fusión de los compuestos depende de su estabilidad, y esta del valor de la energía de red o reticular, es decir, que mientras más negativo sea el valor de la energía de red o reticular (o mayor sea su valor absoluto), más estable es el compuesto.

Como la energía de red es directamente proporcional a la carga de los iones, e inversamente proporcional a la distancia entre sus núcleos, al ser la carga de los iones la misma en los dos compuestos, NaCl y KBr , pero menores sus radios iónicos, $r(\text{Na}^+) < r(\text{K}^+)$ y $r(\text{Cl}^-) < r(\text{Br}^-)$, se deduce que la energía de red del NaCl es más negativa que la del KBr y, por ello, al ser más estable tiene un mayor punto de fusión.

c) Falsa. Los metales poseen bandas de valencia parcial o totalmente llenas de electrones, que se encuentran solapadas con bandas vacías o semillenas, necesitándose muy poca energía para que los electrones de orbitales llenos se desplacen a orbitales vacíos más energéticos. Este movimiento de electrones por todo el metal hace que estos elementos sean muy buenos conductores de la corriente eléctrica.

d) Verdadero. En el etanol, el hidrógeno se encuentra unido a un átomo de un elemento de pequeño radio y muy electronegativo, por lo que el enlace $\delta^- \text{O} - \text{H}^{\delta+}$ se encuentra muy polarizado, y el hidrógeno parcialmente positivo, es el que se une, electrostáticamente, con el polo negativo del oxígeno de otra molécula de etanol, y esta unión es la que se conoce como puente o enlace de hidrógeno.

e) Falsa. El agua es una sustancia líquida formada por enlaces covalentes, y la polaridad de sus enlaces hace que estas se unan entre sí por enlaces de hidrógeno, mientras que en el compuesto NaCl, son los iones Na^+ y Cl^- los que se unen entre sí debido a la fuerte fuerza electrostática que aparece entre los iones y forman un compuesto sólido cristalino. Este enlace es el que se conoce como enlace iónico.

CUESTIÓN 4.- Se ha medido la velocidad inicial de la reacción: $a \text{ A} + b \text{ B} \rightarrow c \text{ C}$ a 25 °C para los tres experimentos que se muestran en la tabla siguiente.

Experimento	$[\text{A}]_0$ (M)	$[\text{B}]_0$ (M)	V_0 ($\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$)
1	0,20	0,20	$1,1 \cdot 10^{-6}$
2	0,40	0,20	$4,4 \cdot 10^{-6}$
3	0,20	0,60	$3,3 \cdot 10^{-6}$

Calcula:

- El orden total de la reacción y los órdenes parciales.
- La constante de velocidad de la reacción y sus unidades.
- La velocidad inicial de la reacción para una concentración inicial de ambos reactivos igual a 0,08 M.

Solución:

El orden total de una reacción es la suma de los órdenes parciales de cada uno de los reactivos. Es necesario, por tanto, obtener el orden de cada uno de los reactivos para determinar el orden total de la reacción.

Para determinar el orden del reactivo A se toman las experiencias 1 y 2. Se observa, que al duplicar la concentración del reactivo A, manteniendo constante la de B, se hace 4 veces mayor la velocidad, según indica, la experiencia 2. Dividiendo la expresión de la velocidad de la experiencia 2 entre la de 1, se halla el orden de reacción del reactivo A:

Velocidad experiencia 1: $v_1 = k \cdot [\text{B}]^\alpha \cdot [\text{A}]^\beta$; velocidad experiencia 2: $v_2 = k \cdot [\text{B}]^\alpha \cdot [2 \cdot \text{A}]^\beta$

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

$$\frac{4,4 \cdot 10^{-6}}{1,1 \cdot 10^{-6}} = \frac{k \cdot 0,020^\alpha \cdot 2^\beta \cdot 0,020^\beta}{k \cdot 0,020^\alpha \cdot 0,020^\beta} \Rightarrow 4 = 2^\beta \Rightarrow \alpha = 2.$$

El orden de reacción respecto al reactivo A es 2.

En las experiencias 1 y 3, se observa que manteniendo constante la concentración de A, la velocidad se hace 3 veces mayor al triplicar la concentración de B.

Dividiendo la expresión de la velocidad de la experiencia 3 entre la de 1, se obtiene el orden de reacción del reactivo B:

Velocidad experiencia 2: $v_2 = k \cdot [\text{B}]^\alpha \cdot [\text{A}]^\beta$; velocidad experiencia 3: $v_3 = k \cdot [3 \cdot \text{B}]^\alpha \cdot [\text{A}]^\beta$.

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

$$\frac{3,3 \cdot 10^{-6}}{1,1 \cdot 10^{-6}} = \frac{k \cdot 3^\alpha \cdot 0,020^\alpha \cdot 0,020^\beta}{k \cdot 0,020^\alpha \cdot 0,020^\beta} \Rightarrow 3 = 3^\alpha \Rightarrow \alpha = 1.$$

El orden de reacción respecto al reactivo B es 1.

Luego, el orden total de la reacción es la suma de los órdenes parciales, $2 + 1 = 3$.

La expresión de la velocidad es: $v = k \cdot [\text{B}] \cdot [\text{A}]^2$, siendo el orden total de la reacción 3.

b) Despejando k de la expresión anterior y sustituyendo los valores de v, [B] y [A] de cualquiera de las experiencias, por ejemplo, la 2, se tiene:

$$k = \frac{v}{[\text{B}] \cdot [\text{A}]^2} = \frac{4,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,020 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = 0,275 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

c) $v = k \cdot [\text{B}] \cdot [\text{A}]^2 = 0,275 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,08^2 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} = 1,41 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

reaccionan con los 0,1132 moles de HCl son: $n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7): \frac{0,1132}{14} = 0,0081$ moles, y como 1 mol de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ produce 3 moles de Cl_2 , los 0,0081 moles de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ producirán:

$0,0081 \text{ moles } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \cdot \frac{3 \text{ moles } \text{Cl}_2}{1 \text{ mol } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 0,024$ moles, que llevados a la ecuación de estado de los gases

ideales, en las condiciones dadas, se obtiene el volumen de cloro desprendido, después de despejarlo y

operar: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,024 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 0,537 \text{ L}.$

Resultado: b) V = 0,537 L.

www.yoquieroaprobar.es