



OPCIÓN B

PREGUNTA B1.- Para los elementos A (Z=6), B (Z=10), C (Z=16), D (Z=20) y E (Z=26), conteste razonadamente:

a) ¿Cuál de ellos presenta electrones desapareados?

Lo primero que haremos es conocer la configuración electrónica de cada uno para que así podamos saber cuántos electrones habrá en su capa más externa y así poder discernir si tendrá electrones desapareados o no.

A = $1s^2 2s^2 2p^2$ → Grupo 12 periodo 2. Es el carbono.

B = $1s^2 2s^2 2p^6$ → Grupo 18 periodo 2. Es el neón.

C = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ → Grupo 16 periodo 3. Es el azufre.

D = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ → Grupo 2 periodo 4. Es el calcio.

E = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ → Grupo 8 periodo 4. Es el hierro.

En este caso, los átomos que tienen electrones desapareados son A, C, y E, ya que los orbitales más externos no están totalmente ocupados.

Teniendo en cuenta el la regla de máxima multiplicidad de Hund, tendremos lo siguiente:

- ✓ El elemento A tendrá 2 electrones desapareados.
- ✓ El elemento C tendrá 2 electrones desapareados.
- ✓ El elemento E tendrá 4 electrones desapareados.

b) De los elementos B, C y D, ¿cuál da lugar a un ion estable con menor radio?

Para poder comparar los radios iónicos, es necesario que los iones sean isoelectrónicos, es decir, que tengan el mismo número de electrones y por lo tanto la misma configuración electrónica. Lo que vamos a hacer es referir todos los elementos en cuestión a la configuración del gas noble más cercano.

El elemento B dado que es un gas noble, no formará ion. Por lo tanto será neutro.

El elemento C ganará dos electrones transformándose en un ion de carga negativa -2 (generando un anión).



El elemento D perderá dos electrones de forma que se transformará en un catión de carga +2.

Teniendo en cuenta el enunciado, el elemento B estaría descartado ya que no es un ion, sino que es un átomo neutro. De los iones de los elementos C y D, será menor el elemento D ya que aunque ambos tienen la misma configuración electrónica pero distinto número de protones en el núcleo, por lo que el ion que tenga mayor número de protones en el núcleo será de menor tamaño ya que esos protones ejercerán una fuerza atractiva mayor (aparte de que el apantallamiento será menor) y los electrones externos se localizarán más próximos al núcleo que en el caso del elemento C que tendrá menor número de electrones que de protones y el apantallamiento de los electrones internos será mayor.

c) ¿Es la energía de ionización de C mayor que la de D?

La energía de ionización es la energía necesaria para arrancar un electrón de un átomo en su estado gaseoso y fundamental. Esta propiedad periódica, varía de la siguiente forma en un periodo y en un grupo.

En un periodo aumenta de izquierda a derecha ya que al desplazarnos en un periodo, al átomo le cuesta mucho más ganar electrones que perderlos. Esto es así dado que aumenta la carga nuclear y es más difícil arrancar electrones. En un grupo, lo que ocurre es que al bajar en un periodo los electrones de las capas más externas se encuentran menos atraídos por el núcleo y son más fáciles de arrancar por lo que la energía de ionización es menor.

En este caso, como tenemos el calcio y el azufre; tendrá menor energía de ionización el calcio que el azufre por lo antes mencionado.

d) El elemento A, al unirse con hidrógeno ¿forma un compuesto binario que presenta enlaces de hidrógeno?

El compuesto que se puede formar es el metano CH_4 . La principal característica para que un compuesto pueda formar enlaces de hidrógeno es que haya átomos de hidrógeno y de flúor, oxígeno o nitrógeno en la misma molécula. En este caso, no va a poder formar puentes de hidrógeno dado que no hay átomos de flúor, oxígeno o nitrógeno en la molécula.



PREGUNTA B2.- Se tienen disoluciones de las siguientes sustancias HNO_3 , HNO_2 , CH_3NH_2 y NaNO_3 , en distintas concentraciones. Conteste razonadamente:

DATOS: $K_A(\text{HNO}_2) = 4,5 \cdot 10^{-4}$ $K_B(\text{CH}_3\text{NH}_2) = 3,7 \cdot 10^{-4}$

a) ¿Cuáles pueden tener $\text{pOH}=5$?

Dado que me dan pOH , calcularé el pH para poder hacer un estudio más concreto.

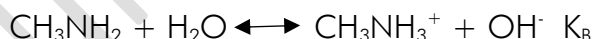
$$\text{Si } \text{pOH}=5 \rightarrow \text{pH} + \text{pOH} = 14 \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 9$$

Como el pH es mayor de 7 (que corresponde al pH neutro) la disolución será básica.

Dado que tenemos dos ácidos (HNO_3 y HNO_2), los descartaremos ya que el pH que tendrán disoluciones serán menores de 7, independientemente los diluidas o concentradas que sean las disoluciones.

El NaNO_3 , va a estar disociado en sus iones (Na^+ y NO_3^-). El Na^+ es el ácido conjugado de una base fuerte (proviene de la disociación del hidróxido sódico) el cual será muy débil; y el NO_3^- que es la base conjugada de un ácido fuerte (proviene de la disociación del ácido nítrico) el cual será también muy débil. Ya que ninguno de los dos es suficientemente fuerte para producir hidrólisis, el pH será 7.

En el caso del CH_3NH_2 es una base débil. El equilibrio que sufre este compuesto al estar en disolución es el siguiente:



Como vemos este compuesto al estar en disolución acuosa se comporta como una base captando un protón del agua y liberando iones hidroxilo al medio. Al aumentar la concentración de OH^- , el pH será básico y podrá ser 9.

b) ¿Cuál o cuáles pueden presentar una concentración de H_3O^+ de 10^{-4} M ?

Dado que nos dan la concentración de iones hidrónio, podemos proceder a calcular su pH .

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(10^{-4}) = 4 \quad (\text{pH} < 7 \rightarrow \text{ácido})$$



Siguiendo lo dicho en el apartado anterior, vemos que NaNO_3 y CH_3NH_2 no serán ya que ambos dan pH mayor que 7. Los únicos que podrán dar $\text{pH}=4$ serán el HNO_3 (ácido fuerte totalmente dissociado) y el HNO_2 (ácido débil ya que me dan la constante de acidez), ya que al producirse la disociación liberan protones al medio.



- c) ¿Con cuál de ellas se puede mezclar la disolución de CH_3NH_2 para que la disolución resultante sea siempre básica, independientemente de la proporción en la que se mezclen?**

La única disolución será la de NaNO_3 ya que no produce variación el pH de la disolución resultante. Si mezclásemos la disolución del enunciado con la disolución de HNO_2 y HNO_3 se produce la neutralización de esa base con el ácido que se añada, generando la sal correspondiente y agua. Como se produce en el último caso neutralización se produce una variación del pH.

- d) ¿Pueden prepararse disoluciones independientes de HNO_3 y HNO_2 que tengan el mismo pH?**

Si es posible hacer disoluciones independientes de estos compuestos pero con el mismo pH. La única consideración a tener en cuenta, es que serán de concentraciones diferentes por el mero hecho de ser el HNO_3 un ácido fuerte (totalmente dissociado) y el HNO_2 un ácido débil (parcialmente dissociado).

PROBLEMA B3.- Considere la reacción $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ e indique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones, justificando su respuesta:

- a) Un aumento de la temperatura siempre aumenta la velocidad de la reacción porque se reduce la energía de activación.**

Falso. Al aumentar la temperatura, se aumenta la velocidad de reacción ya que se produce un aumento del número de moléculas con energía igual o superior a la energía de activación y aumenta el



número de choques que se producen entre las moléculas. La temperatura no afecta a la energía de activación de la reacción. LA energía de activación sólo se ve modificada por la acción de catalizadores o inhibidores.

b) Un aumento de la concentración de A siempre aumenta la velocidad de la reacción.

Falso. Ya que dependerá de los órdenes parciales de reacción. Si la reacción es de orden parcial de reacción cero con respecto a la especie A, la velocidad no se verá afectada por un aumento de la concentración de A. Por el contrario, si el orden de reacción parcial con respecto a la especie A es distinto de 0, la velocidad si se aumentará al aumentar la concentración de A.

c) Las unidades de la velocidad de reacción dependen del orden total de la misma.

Falso. Las unidades de la velocidad de reacción nunca se ven modificadas por el orden total de reacción. Al variar el orden global de reacción, la única variable cuyas unidades se ven modificadas por un cambio en el orden global de reacción son las de la constante de velocidad.

d) El orden total de la reacción puede ser distinto de dos.

Verdadero. El orden total puede ser distinto de 2 ya dependerá de la suma de los órdenes parciales de reacción. Los órdenes parciales de reacción sólo se pueden determinar experimentalmente salvo que nos digan que es un proceso elemental, en ese caso coincidirán con los valores de los coeficientes estequiométricos correspondientes.

PREGUNTA B4.- Se hacen reaccionar KClO_3 , CrCl_3 y KOH , produciéndose K_2CrO_4 , KCl y H_2O .

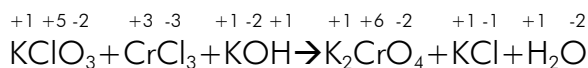
a) Formule las semirreacciones que tienen lugar, especificando cuál es el agente oxidante y cuál es el reductor y ajuste la reacción iónica.



Agente oxidante: especie que se va a reducir a costa de oxidar a otra.

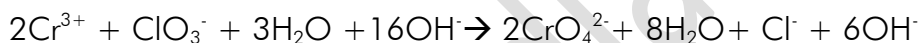
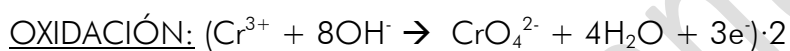
Agente reductor: especie que se va a oxidar a costa de reducir a otra.

Planteo la reacción que se producirá (sin ajustar):

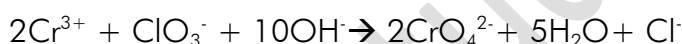


Como puede verse, la reacción se ajustará en medio básico por la presencia de hidróxido de potasio en reactivos. El agente oxidante en este caso será el KClO_3 y el agente reductor será el CrCl_3 .

Las semirreacciones ajustadas serán:

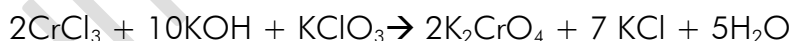


Simplificando la reacción, obtenemos la reacción iónica global:



b) Ajuste la reacción molecular.

Parto de la reacción obtenida en el apartado anterior y "añado" los iones necesarios (a ambos lados de la reacción) para poder llegar a los compuestos que necesito. En el caso que nos atañe, añadiremos a ambos lados 6Cl^- y 11K^+ . Agrupando los iones y formando los compuestos necesarios, tendremos la reacción molecular.



c) Ajuste la semirreacción $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ en medio ácido y justifique si una disolución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en medio ácido es capaz de oxidar un anillo de oro.

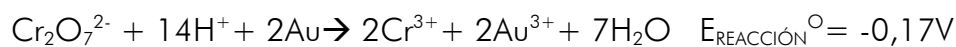
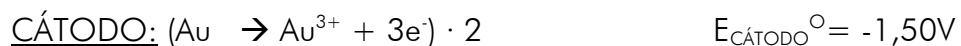
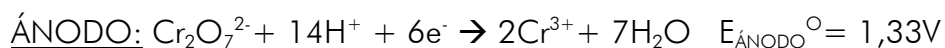
Datos: E° (V): $\text{Au}^{3+}/\text{Au} = 1,50$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} = 1,33$.

Es necesario saber que una reacción redox será espontánea si el potencial de reacción será positivo y no será factible si el potencial de la reacción es negativo. Esto es así por el siguiente motivo:

$$\Delta G = -nFE_{\text{Reac}}^\circ \rightarrow$$

Si $E < 0$, $\Delta G > 0$ (no espontánea). Si $E > 0$, $\Delta G < 0$ (Espontánea)

Planteo las semirreacciones y realizo el ajuste de la reacción correspondiente.



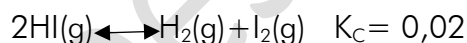
Como vemos, al ser el potencial de reacción negativo, la energía libre de Gibbs será positiva y la reacción no será espontánea. Por lo tanto, el dicromato no oxidará al oro.

PREGUNTA B5.- En un reactor de 5L se introducen 0,2 mol de HI y se calienta hasta 720K, estableciéndose el equilibrio: $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$, con $K_c = 0,02$. La reacción directa es exotérmica.

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

a) Calcule las concentraciones de todos los gases en el equilibrio.

Planteamos el equilibrio:



INICIO	0,2	0	0
REACC.	-2x	x	x
EQUILIB.	(0,2-2x)/5	x/5	x/5

Aplicando la K_c , obtengo lo siguiente:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{(x/5)^2}{[(0,2 - 2x)/5]^2} = 0,02 \rightarrow$$

$$0,92x^2 + 0,016x - 8 \cdot 10^{-4} = 0$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado se obtiene dos valores de x; uno de ellos es negativo (el cual lo descartamos porque no hay concentraciones negativas) y $x = 0,022 \text{ mol}$.

Al tener ya calculado x, podemos sacar las concentraciones de cada especie en el equilibrio.

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0,022 \text{ mol} / 5\text{L} = 0,0044 \text{ M}$$

$$[\text{HI}] = (0,2 - 2 \cdot 0,022) \text{ mol} / 5\text{L} = 0,0312 \text{ M}$$



b) Calcule las presiones parciales de todos los gases en el equilibrio y el valor de K_p a 720K.

Una vez tenemos el número de moles de cada especie en el equilibrio, calculamos las fracciones molares y la presión total:

$$n_{\text{TOTALES}} = 0,02 \text{ mol} \rightarrow P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow P_{\text{TOT}} = (n_{\text{TOT}} \cdot R \cdot T) / V = 2,36 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{I}_2} = \frac{0,022 \text{ mol}}{0,2 \text{ mol}} \cdot 2,36 \text{ atm} = 0,2596 \text{ atm}$$

$$P_{\text{HI}} = \frac{(0,2 - 2 \cdot 0,022) \text{ mol}}{0,2 \text{ mol}} \cdot 2,36 \text{ atm} = 1,8408 \text{ atm}$$

También se puede calcular la presión parcial del yoduro de hidrógeno conociendo las presiones parciales del yodo, del hidrógeno y la presión total del sistema.

Para calcular el valor de K_p , lo que hacemos es aplicar la ecuación que nos relaciona ambas constantes con la temperatura.

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \rightarrow K_p = K_c = 0,02$$

En este equilibrio, las constantes son iguales debido a que la variación del número de moles gaseosos de reactivos y productos es 0.

c) ¿Cómo se modificaría el equilibrio al disminuir la temperatura? ¿Y si se duplicara el volumen del reactor?

Según el principio de Le Chatelier; si disminuimos temperatura a la cual se produce el equilibrio, éste se desplazará en el sentido en el que la reacción sea exotérmica. Dado que la reacción directa es exotérmica, el equilibrio se desplazará en el sentido de reactivos a productos.

Si duplicamos el volumen, el principio de Le Chatelier lo que nos dice es que se desplazará hacia donde haya mayor número de moles gaseosos. Si nos fijamos en el equilibrio que nos atañe, la diferencia del número de moles es 0 ya que hay el mismo número de moles de gases en reactivos que en productos. Por lo que el equilibrio se verá inalterado.