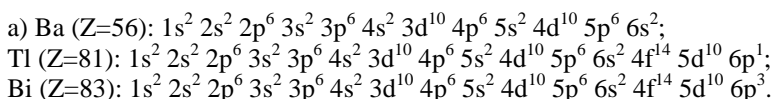


UNIVERSIDADES DE MURCIA – EBAU – JULIO 2020 / ENUNCIADOS

**CUESTIÓN 1.-** Dados los elementos Ba (Z = 56), Tl (Z = 81) y Bi (Z = 83):

- Escribe la configuración electrónica para cada uno de ellos.
- ¿Cuál de los tres elementos tendrá un mayor radio atómico? Justifica la respuesta.
- ¿Alguno de ellos tendrá como número de oxidación principal +1? Justifica la respuesta.
- Escribe un posible conjunto de números cuánticos (n,l,m,s) para el electrón diferenciador del Ba.
- ¿Cuál de los tres elementos es el menos electronegativo? Justifica la respuesta.

Solución:



b) El Ba, porque los tres se encuentran en el mismo periodo, y el radio disminuye a medida que se avanza en un periodo, debido a que aumenta la carga nuclear efectiva y la nube electrónica está cada vez más atraída por el núcleo.

c) El Tl, porque tiene tendencia a perder su único electrón 6p.

d)  $(6, 0, 0, +\frac{1}{2})$  o  $(6, 0, 0, -\frac{1}{2})$  (Es un electrón 6s).

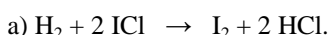
e) El Ba. Es el que se encuentra más hacia la izquierda en la Tabla Periódica. Tiene una baja afinidad electrónica y un bajo potencial de ionización. Tiene mucha tendencia a perder electrones y muy poca tendencia a ganarlos. Es el que menos tendencia tiene a atraer hacia sí los electrones de su enlace con otro átomo.

**CUESTIÓN 3.-** Una reacción química transcurre a través las siguientes etapas elementales:

i)  $H_2 + ICl \rightarrow HI + HCl$  lenta; ii)  $HI + ICl \rightarrow I_2 + HCl$  rápida.

- Escribe la ecuación global para la reacción.
- ¿Cuál será la ecuación de velocidad de la reacción, el orden de reacción global y las unidades de la constante de velocidad?
- Explica si alguna de las especies involucradas en la reacción es un intermedio.
- ¿Qué le ocurre a la velocidad de reacción (v) durante el transcurso de la reacción (aumenta, disminuye o permanece constante)? Explica la respuesta.

Solución:



b)  $v = k [H_2][ICl]$ . La etapa lenta determina la velocidad de la reacción global, y al ser un proceso elemental la ecuación de velocidad de una etapa puede escribirse a partir de su ecuación química. Orden de reacción 2. Las unidades de k son  $L \cdot s^{-1} \cdot mol^{-1}$ .

c) Sí, el HI es un intermedio porque se forma en la primera etapa y se consume en la segunda, y por ello, no aparece en la ecuación global de la reacción ni en la ecuación de velocidad.

d) Disminuye con el transcurso de la reacción, porque disminuyen las concentraciones de los reactivos.

**PROBLEMA 1.-** El tetraóxido de dinitrógeno se disocia para dar dióxido de nitrógeno según el siguiente equilibrio:  $N_2O_4 (g) \leftrightarrow 2 NO_2 (g)$   $K_c = 0,212$  a  $100^\circ C$ . En una mezcla de los dos gases, a  $100^\circ C$ , sus concentraciones son:  $[N_2O_4] = 0,10 M$  y  $[NO_2] = 0,12 M$ .

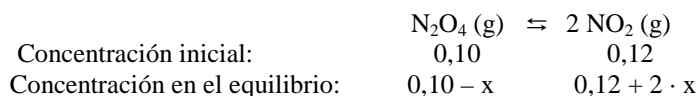
- ¿Se encontrará dicha mezcla en equilibrio? Justifica numéricamente su respuesta. En caso de no ser así, ¿cuáles serán las concentraciones de ambos gases cuando se alcance el equilibrio?
- ¿Cómo afectará al equilibrio un aumento de la presión total del sistema? Justifica la respuesta.

Solución:

a) Se escribe la expresión para el cociente de reacción  $Q_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{0,12^2}{0,1} = 0,144$ .

Como  $K_c = 0,212$ , resulta que  $Q_c < K_c$ , por tanto, el sistema no se encuentra en equilibrio, desplazándose el proceso hacia la formación de más  $\text{NO}_2$  hasta alcanzar el equilibrio.

La concentración de cada especie al inicio y en el equilibrio es:



Llevando estos valores a la constante de equilibrio, y operando se determina el valor de  $x$ :

$$K_c = 0,212 = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(0,12 + 2 \cdot x)^2}{0,1 - x}, \text{ resultando la ecuación de 2º grado: } 4 \cdot x^2 + 0,7 \cdot x - 0,0068 = 0,$$

que resuelta produce el valor:  $x = 0,01 \text{ M}$ , por lo que la concentración de cada especie en el equilibrio es:

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,1 - 0,01 = 0,09 \text{ M}; \quad [\text{NO}_2] = 0,12 + 2 \cdot 0,01 = 0,14 \text{ M}.$$

b) Al aumentar la presión disminuye el volumen (ley de Boyle-Mariotte,  $P \cdot V = P' \cdot V'$ ), y ante el descenso de capacidad del reactor, el sistema reacciona desplazando el equilibrio en el sentido en el que aparece un menor número de moles, menos cantidad de materia, hacia la izquierda, aumentando la formación de  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

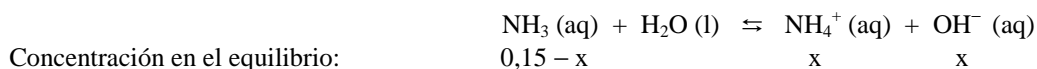
**Resultado:** a) No se encuentra en equilibrio;  $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,09 \text{ M}$ ;  $[\text{NO}_2] = 0,14 \text{ M}$ ; b) formando  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

**PROBLEMA 2.-** a) El amoníaco es una base débil, cuya constante de basicidad es  $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ . Calcula el pH de una disolución de  $\text{NH}_3$  de concentración  $0,15 \text{ M}$ .

b) Explica si una disolución de cloruro amónico ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) en agua será ácida, básica o neutra. No es necesario realizar cálculos numéricos, pero sí explicar los procesos químicos que tienen lugar.

Solución:

a) Para calcular el pH hay que conocer la concentración de iones  $\text{OH}^-$ . Llamando "x" a la concentración de base que se disocia, las concentraciones en el equilibrio de las distintas especies que lo forman son:



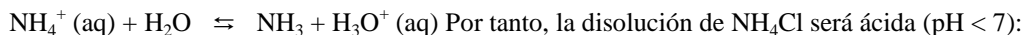
Que sustituidas en la constante básica,  $K_b$ , del amoníaco, despreciando  $x$  en el denominador por ser muy inferior a  $0,15$ , sale para el valor de  $x$ :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,15 - x} \Rightarrow x = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,15} = 1,64 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Esta concentración de iones  $\text{OH}^-$  permite determinar el pOH de la disolución, que restado de 14 proporciona el pH de la misma:  $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 1,64 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 1,64 = 3 - 0,215 = 2,785$ , y el pH:  $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,785 = 11,215$ .

b) El  $\text{NH}_4\text{Cl}$  es una sal y estará completamente ionizada en agua:

$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$  El anión  $\text{Cl}^-$  no sufre hidrólisis, pues es la base conjugada de un ácido fuerte (el  $\text{HCl}$ ). Sin embargo, el catión  $\text{NH}_4^+$  es el ácido conjugado de la base débil (el  $\text{NH}_3$ ) y por tanto sí sufre hidrólisis según el siguiente equilibrio:



**Resultado:** a)  $\text{pH} = 11,215$ ; b) Es ácida.

**PROBLEMA 3. a)** Calcula el pH de la disolución obtenida al mezclar  $40 \text{ mL}$  de  $\text{HCl } 0,25 \text{ M}$  con  $25 \text{ mL}$  de  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ } 0,2 \text{ M}$  (considera los volúmenes aditivos).

b) Calcula el pH de una disolución de  $\text{K}(\text{OH}) \text{ } 0,05 \text{ M}$ .

Solución:

a) Al ser la reacción de neutralización  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ , por cada mol de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  que reaccionan, se consumen dos moles de ácido.

Los moles de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  contenidos en su disolución son:

$$n = M \cdot V = 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,025 \text{ L} = 0,005 \text{ moles}.$$

Los moles de  $\text{HCl}$  contenidos en su disolución son:

$$n' = M' \cdot V' = 0,25 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,040 \text{ L} = 0,01 \text{ moles}.$$

Al mezclar las disoluciones los moles de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{HCl}$  se encuentran en el volumen total de 65 mL, y al consumirse el doble de moles de  $\text{HCl}$  que de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ello indica que se consumen todos los moles de base y ácido, siendo la neutralización completa y el pH de la misma es  $\text{pH} = 7$ .

b) Por ser una base fuerte esta completamente ionizada:

$\text{K}(\text{OH}) (\text{aq}) \rightarrow \text{K}^+ (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq})$ , apareciendo en la disolución iones hidróxidos, responsables de proporcionar a la disolución un pH básico. La concentración de la base y la de los iones hidróxidos es la misma, 0,05 M,

El pOH es:  $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,05 = -1,3$ , y como  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ , resulta para el pH de la disolución:  $\text{pH} = 14 - 1,3 = 12,7$ .

**Resultado: a) pH = 7; b) pH = 12,7.**

**CUESTIÓN 4.- Dada la siguiente reacción de oxidación-reducción:  $\text{HNO}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} + \text{KNO}_3$ .**

**a) Explica cuál es el agente oxidante y cuál el agente reductor.**

**b) Ajusta la reacción mediante el método del ion-electrón.**

Solución:

a) El agente oxidante es el  $\text{NO}_3^-$ , o el  $\text{HNO}_3$  que se reduce a  $\text{NO}$ , mientras que el agente reductor es el  $\text{I}^-$  o el  $\text{KI}$  que se oxida a  $\text{I}_2$ .

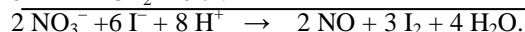
b) Semirreacción de reducción:  $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$ ;

Semirreacción de oxidación:  $2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$ .

El número de electrones intercambiados se igualan, multiplicando las semirreacciones de reducción y de oxidación, por 2 y por 3 respectivamente, y al sumarlas se obtiene la ecuación iónica ajustada:

Semirreacción de reducción:  $2 \text{NO}_3^- + 8 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$ ;

Semirreacción de oxidación:  $6 \text{I}^- \rightarrow 3 \text{I}_2 + 6 \text{e}^-$ .



Ajustando los átomos de hidrógeno en ambos miembros de la ecuación y teniendo presente que corresponden a los protones del ácido nítrico, y que el potasio forma nitrato de potasio, la ecuación ajustada es:  $8 \text{HNO}_3 + 6 \text{KI} \rightarrow 2 \text{NO} + 3 \text{I}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{KNO}_3$ .

**PROBLEMA 4.- En una celda electrolítica se está produciendo la obtención de cobre metálico a partir de  $\text{CuCl}_2$  fundido, mediante la siguiente reacción:  $\text{CuCl}_2 (\text{l}) \rightarrow \text{Cu} (\text{s}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$ .**

**a) Escribe las semirreacciones que están teniendo lugar en el ánodo y en el cátodo, indicando si se trata de una oxidación o de una reducción.**

**b) Si la intensidad de la corriente eléctrica es de 1,5 A, calcula cuánto cobre metálico se habrá obtenido al cabo de 2 horas.**

**c) Explica brevemente la principal diferencia entre una celda electrolítica (como la descrita en este ejercicio) y una celda galvánica (también llamada pila galvánica o voltaica).**

**DATOS:  $F = 96.500 \text{ C}$ ,  $A_r (\text{Cu}) = 63,5 \text{ u}$ . ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).**

Solución:

a) La semirreacción de oxidación se produce en el ánodo:  $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$

La semirreacción de reducción tiene lugar en el cátodo:  $\text{Cu}_2^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

b) Según la Ley de Faraday:  $I \cdot t = n_e \cdot F$ , donde  $n_e$  son los moles de electrones que circulan por la celda electrolítica.

La masa de  $\text{Cu}$  depositada ( $m$ ) está relacionada con el  $n_e$  de la siguiente forma, teniendo en cuenta que para reducir el  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}$  se necesitan 2 electrones:  $m = \frac{n_e \cdot M_{\text{Cu}}}{2}$ , y despejando  $n_e$  sustituyendo en la ley de Faraday y despejando  $m$  se obtiene después de sustituir valores y operar la masa de cobre que se obtiene:  $m = \frac{I \cdot t \cdot M_{\text{Cu}}}{2 \cdot F} = \frac{1,5 \text{ A} \cdot 7.200 \text{ s} \cdot 63,5 \text{ g}}{2 \cdot 96.500 \text{ A} \cdot \text{s}} = 35,5 \text{ g de Cu}$ .

c) La principal diferencia es la espontaneidad del proceso redox implicado. En una pila galvánica el proceso es espontáneo, y genera una corriente eléctrica. En una celda electrolítica, el proceso no es espontáneo, y se necesita una corriente eléctrica para que tenga lugar.

**Resultado: b) 35,5 g de Cu.**