

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- a) Explica razonadamente, justificando las respuestas, si son ciertas o falsas las siguientes respuestas:

a1) La segunda energía de ionización del helio es más elevada que la primera.

a2) El radio del ión sodio, Na^+ , es mayor que el radio del ión potasio, K^+ .

b) Utiliza el modelo de estructuras de Lewis para deducir el tipo de enlace nitrógeno-nitrógeno presente en: b1) N_2H_4 ; b2) N_2F_2 .

Solución:

a) a1) Verdadera. Una vez arrancado un electrón al átomo neutro de helio, se rompe su estructura electrónica de gas noble y el catión que aparece, al poseer un menor número de electrones, provoca que el apantallamiento sobre su electrón más externo sea menor, lo que hace que la atracción del núcleo sobre ese electrón sea mucho mayor y, en consecuencia, se necesite más cantidad de energía para arrancarlo, es decir, que su energía de ionización segunda sea superior a la primera.

a2) Falso. Tanto el sodio como el potasio son elementos alcalinos que se encuentran ubicados en el grupo primero de la tabla periódica, el sodio en el período 3º y el potasio en el 4º. Por esta razón, el K posee un nivel energético más que el Na, por lo que su radio es mayor que el del sodio.

Como ambos átomos al perder un electrón y transformarse en cationes pierden el último nivel energético, sólo tienen un electrón en ese nivel, resulta evidente que, al tener el catión K^+ un nivel energético más que el Na^+ , sus electrones más externos se encuentran menos fuertemente retenidos que en éste, lo que se traduce en que su contracción es menor y, en consecuencia, su radio mayor. Es decir, $r(\text{K}^+) > r(\text{Na}^+)$.

b) b1) Para obtener la estructura de Lewis de cualquier molécula, se procede calculando el número total de electrones de valencia, “ n ”, que necesitan todos los átomos de la molécula para adquirir configuración de gas noble. Para la molécula N_2H_4 :

Número de electrones $n = 2(\text{N}) \cdot 8 e^- + 4(\text{H}) \cdot 2 e^- = 24 e^-$.

Determinando el número total de electrones de valencia, “ v ”, de todos los átomos de la molécula. Número de electrones $v = 2(\text{N}) \cdot 5 e^- + 4(\text{H}) \cdot 1 e^- = 14 e^-$.

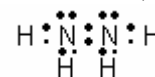
Obteniendo el número de electrones compartidos, “ c ”, entre los átomos de la molécula, al restar a los electrones n los s .

Número de electrones $c = n - v = 24 e^- - 14 e^- = 10 e^- = 5$ pares de electrones compartidos.

Deduciendo el número de electrones libres, solitarios o no compartidos, “ s ”, en los átomos restando a los electrones v los c .

Número de electrones $s = v - c = 14 e^- - 10 e^- = 4 e^- = 2$ pares de electrones no compartidos o libres.

Luego, llevando los pares de electrones compartidos y libres sobre los átomos de la molécula, se obtiene la estructura de Lewis, de la que se deduce que entre los átomos de nitrógeno entre sí, y entre estos mismos átomos y los de hidrógeno aparecen un enlace covalente simple o sencillo.



b2) Repitiendo el proceso para la molécula N_2F_2 , es decir, determinado los mismos números n , v , c y s , se puede obtener la estructura de Lewis y de ella los enlaces entre los átomos de la molécula.

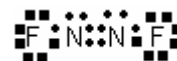
Número de electrones $n = 2(\text{N}) \cdot 8 e^- + 2(\text{F}) \cdot 8 e^- = 32 e^-$.

Número de electrones $v = 2(\text{N}) \cdot 5 e^- + 2(\text{F}) \cdot 7 e^- = 24 e^-$.

Número de electrones $c = n - v = 32 - 24 = 8 e^- = 4$ pares de electrones compartidos.

Número de electrones $s = v - c = 24 - 8 = 16 e^- = 8$ pares de electrones no compartidos o libres.

Llevando los pares de electrones compartidos y libres alrededor de los átomos de nitrógeno y flúor en la molécula, se obtiene la estructura de Lewis, y de ella se deduce que entre los átomos de N hay un doble enlace, y entre los átomos de N y F un enlace sencillo o simple.



CUESTIÓN 3.- Contesta razonadamente y justifica la respuesta:

a) ¿Cuál de los siguientes procesos es siempre espontáneo y cual no lo será nunca?

Proceso	ΔH	ΔS
1	$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$
2	$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$
3	$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$
4	$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$

b) ¿Por encima de qué temperatura será espontánea una reacción $\Delta H = 98 \text{ kJ}$ y $\Delta S = 125 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$?

Solución:

a) Un proceso es espontáneo cuando su variación de energía libre de Gibbs es menor que cero, es decir, cuando $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$, y no será nunca espontáneo (nunca podrá producirse), cuando su variación de energía libre de Gibbs es mayor que cero, es decir, cuando $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S > 0$.

El proceso 1, en el que $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, siempre será espontáneo, sea cual sea el valor de T, porque al ser el producto $T \cdot \Delta S$ positivo, al restar su valor a una cantidad negativa, $\Delta H < 0$, el resultado siempre es negativo y, por tanto, se cumple la condición de espontaneidad, $\Delta G < 0$.

Por el contrario, el proceso 2 en el que $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$, nunca será espontáneo para cualquier valor de T, porque al ser el producto $T \cdot \Delta S$ negativo, al sumar una cantidad positiva [$-T \cdot (-\Delta S)$ es positiva] a otra, la suma total es positiva y, por ello, no se cumple la condición de espontaneidad, es decir, $\Delta G > 0$.

b) Una reacción en la que $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$ será espontánea, cuando se verifique que el valor absoluto de su entalpía es siempre menor que el valor absoluto del producto de la temperatura absoluta por la variación de entropía, es decir, cuando $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$, pues al restar a una cantidad positiva otra mayor, el valor que se obtiene es siempre negativo. Esto ocurre siempre para temperaturas elevadas, pues en estas condiciones siempre el valor positivo $T \cdot \Delta S$ es superior al valor positivo de ΔH , y en estas condiciones se cumple que $\Delta G < 0$, condición de espontaneidad. En efecto, para el caso propuesto, se tiene: $\Delta G = 98 \text{ kJ} - T \cdot 125 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} = 98 \text{ kJ} - T \cdot 0,125 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$, de donde es fácil deducir, que si T es del orden 800 K, $\Delta G < 0$, concretamente, $\Delta G = -2 \text{ kJ}$.

PROBLEMA 4.- Una disolución de ácido hipocloroso, HClO, tiene un pH de 4,26. Calcula:

a) La concentración de ácido hipocloroso existente en el equilibrio.

b) Si a 10 mL de la disolución anterior se le añaden 10 mL de una disolución de hidróxido de sodio 0,1 M, razona si la disolución resultante será ácida, neutra o básica.

DATOS: $K_a(\text{HClO}) = 3,02 \cdot 10^{-8}$; $K_w = 10^{-14}$.

Solución:

a) El equilibrio de la disolución es: $\text{HClO}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{ClO}^-(\text{ac}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})$ y si el pH de la disolución es 4,26, ello pone de manifiesto que la concentración de iones oxonios e hipoclorito en el equilibrio es $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4,26} = 10^{0,74} \cdot 10^{-5} = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, y llamando C_o a la concentración inicial del ácido, las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio son:

$$\begin{array}{ccccccc} & & \text{HClO}(\text{ac}) & + & \text{H}_2\text{O}(\text{l}) & \rightleftharpoons & \text{ClO}^-(\text{ac}) & + & \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) \\ \text{Concentraciones en el equilibrio:} & & C_o - 5,5 \cdot 10^{-5} & & & & 5,5 \cdot 10^{-5} & & 5,5 \cdot 10^{-5} \end{array}$$

y llevando estos valores a la constante K_a del ácido, despejando C_o y operando, sale para C_o el valor:

$$K_a = \frac{[\text{ClO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}]} \Rightarrow 3,02 \cdot 10^{-8} = \frac{5,5^2 \cdot (10^{-5})^2}{C_o - 5,5 \cdot 10^{-5}} \Rightarrow C_o = \frac{5,5^2 \cdot (10^{-5})^2 + 1,66 \cdot 10^{-12}}{3,02 \cdot 10^{-8}} = 0,1 \text{ M},$$

por lo que en el equilibrio, la concentración del ácido es $0,1 - 5,5 \cdot 10^{-5} = 0,099945 \text{ M}$.

b) La reacción de neutralización que se produce es $\text{HClO} + \text{NaOH}(\text{ac}) \rightarrow \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$, y para saber el carácter de la disolución resultante hay que saber si la reacción ha sido completa o hay algún reactivo en exceso. Para ello, se determinan los moles de ácido y base en sus respectivas disoluciones y se comprueba si son los mismo o uno de ellos es superior al otro.

Los moles de ácido son $M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot 0,010 \text{ L} = 0,001 \text{ moles}$.

Los moles de base son $M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot 0,010 \text{ L} = 0,001 \text{ moles}$.

Al haber el mismo número de moles de ácido que de base en sus respectivas disoluciones y ser la estequiometría de la reacción 1 a 1, se comprende que sólo se forma la sal NaClO, la cual se encuentra en disolución totalmente ionizada, y por ser el anión ClO^- la base conjugada fuerte del ácido muy débil HClO, se hidroliza, mientras que el catión Na^+ ácido conjugado muy débil de la base muy fuerte, NaOH, no sufre hidrólisis, y por producirse en la hidrólisis del anión un exceso de iones hidróxidos, como se pone de manifiesto en la ecuación $\text{ClO}^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{HClO}(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$, la disolución final es básica.

Resultado: a) $C_o = 0,099945 \text{ M}$; b) Básica.

OPCIÓN B

PROBLEMA 2.- Para determinar el contenido en hierro de cierto preparado vitamínico, donde el hierro se encuentra en forma de Fe(II), se pesaron 25 g del preparado, se disolvieron en medio ácido y se hicieron reaccionar con una disolución 0,1 M en permanganato potásico necesitándose, para ello, 30 mL de ésta disolución. La reacción, no ajustada, que tiene lugar es la siguiente:



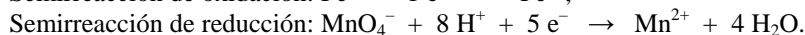
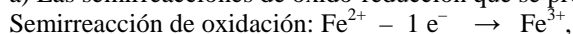
a) Ajusta en forma iónica la reacción anterior por el método del ión electrón.

b) Calcula el % de hierro (en peso) presente en el preparado vitamínico.

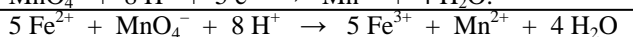
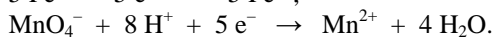
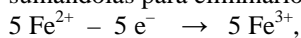
DATOS: $A_r(\text{Fe}) = 55,8 \text{ u}$.

Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 5 para igualar los electrones intercambiados y sumándolas para eliminarlos, queda la ecuación iónica ajustada:



b) Para determinar la cantidad de hierro en el preparado vitamínico, se calculan los moles que se consumen de permanganato potásico, y de la estequiometría de la reacción se hallan los moles de hierro en el preparado vitamínico.

Los moles de KMnO_4 son: $n = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \cancel{\text{L}}^{-1} \cdot 0,030 \cancel{\text{L}} = 0,003 \text{ moles}$, y como por cada mol de permanganato potásico se consumen 5 moles de hierro, los moles de este elemento en el preparado son $0,003 \cdot 5 \text{ moles} = 0,015 \text{ moles}$, a los que corresponden la masa: $0,015 \text{ moles Fe} \cdot \frac{55,8 \text{ g Fe}}{1 \text{ mol Fe}} = 0,837 \text{ g}$ de Fe, y al multiplicar por 100 el cociente entre esta masa de hierro y la del preparado vitamínico, se obtiene el tanto por ciento de hierro en dicho preparado: $\frac{0,837 \text{ g Fe}}{25 \text{ g preparado}} \cdot 100 = 3,348 \%$.

Resultado: b) 3,348 %.

CUESTIÓN 3.- a) Razona si son ciertas o falsas las afirmaciones referidas a una disolución acuosa de amoníaco en la que existe el siguiente equilibrio: $\text{NH}_3 (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ (\text{ac}) + \text{OH}^- (\text{ac})$.

a1) El porcentaje de amoníaco que reacciona es independiente de su concentración inicial.

a2) Si se añade una pequeña cantidad de hidróxido sódico el porcentaje de amoníaco que reacciona aumenta.

b) El amoníaco es un gas que se forma, por síntesis, a partir de sus componentes de acuerdo con:



Razona cuáles son las condiciones de presión y temperatura más adecuadas para obtener una mayor cantidad de amoníaco.

Solución:

a) Falsa. Al ser K_a independiente del valor de la concentración de la disolución del ácido, si es α el grado de disociación y C_o la concentración de la disolución, la expresión de la constante de basicidad

del amoníaco es: $K_b = \frac{C_o^2 \cdot \alpha^2}{C_o \cdot (1 - \alpha)} = \frac{C_o \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$, y despreciando α en el denominador por ser muy pequeña

frente a 1, se tiene: $K_b = C_o \cdot \alpha^2$ de la que se deduce que mientras más pequeña sea la concentración de la base, su grado de ionización va adquiriendo valores más elevados, y al contrario, luego, el porcentaje de amoníaco que reacciona depende de la concentración inicial.

Esto es lógico, pues el grado de ionización indica el número de moléculas ionizadas de cada 100, y como al disminuir la concentración disminuye el número de moléculas de base, para mantener el valor de la constante de basicidad ha de aumentar la ionización de la base.

Lo mismo sirve para el caso en que aumente la concentración de la base, es decir, si se aumenta la concentración inicial de la base aumenta el número de moléculas de la base, y para mantener constante el valor de K_b ha de disminuir la ionización de la base.

a2) Falso. Al adicionar hidróxido sódico, se añade más cantidad de iones hidróxido al equilibrio, lo que provoca que el sistema evolucione consumiendo parte de los iones hidróxidos añadido y desplace el equilibrio hacia la izquierda, disminuyendo, por tanto, el porcentaje de amoníaco que reacciona.

b) Para obtener una mayor cantidad de amoníaco hay que establecer unas condiciones que desplacen el equilibrio hacia la derecha. Por ser la reacción exotérmica, si se disminuye la temperatura, se retira calor del sistema, este tiende a desplazar el equilibrio, para volverlo a recuperar, hacia la derecha, hacia la formación de amoníaco; y si se aumenta la presión, se disminuye el volumen, al aumentar la concentración molar de los gases, el sistema evoluciona haciendo reaccionar moléculas de N_2 y de H_2 para formar más NH_3 , para disminuir el número de moléculas por unidad de volumen, es decir, desplaza el equilibrio hacia la derecha. Luego, disminuyendo la temperatura y aumentando la presión, se consigue desplazar el equilibrio hacia la derecha y aumentar la cantidad de amoníaco que se forma.

CUESTIÓN 5.- Completa las siguientes reacciones y nombra los compuestos orgánicos que intervienen.

- a) $CH_2 = CH - CH_3 + HCl \rightarrow$
- b) $C_6H_5 - CH_3 + HNO_3 (H_2SO_4 \text{ conc}) \rightarrow$
- c) $CH_3 - CH_2OH + \text{oxidante} \rightarrow$
- d) $CH_3 - COOH + CH_3OH \rightarrow$
- e) $CH_3 - CH_2 - CH_2Cl + KOH (ac) \rightarrow$

Solución:

- a) $CH_2 = CH - CH_3 + HCl \rightarrow CH_3 - CHCl - CH_3$.
Propeno 2-cloropropano
- b) $C_6H_5 - CH_3 + HNO_3 (H_2SO_4 \text{ conc}) \rightarrow NO_2 - C_6H_4 - CH_3$
Tolueno mezcla de orto y paranitrotolueno.
- c) $CH_3 - CH_2OH + \text{oxidante} \rightarrow CH_3 - CHO$.
Etanol Etanal.
- d) $CH_3 - COOH + CH_3OH \rightarrow CH_3 - COOCH_3 + H_2O$
Ácido acético metanol Acetato de metilo.
- e) $CH_3 - CH_2 - CH_2Cl + KOH (ac) \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2OH + KCl$.
1-cloropropano 1-propanol