

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- a) Para el equilibrio $2 \text{NO} (\text{g}) + 2 \text{CO} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2 (\text{g}) + 2 \text{CO}_2 (\text{g})$ se sabe que $\Delta H < 0$. Indica, razonadamente, tres formas de actuar sobre dicho equilibrio que reduzcan la formación de CO, gas extremadamente tóxico.

b) Define: catalizador, grado de disociación, velocidad de reacción, hidrólisis y complejo activado.

Solución:

a) Para reducir la formación de CO ha de establecerse las condiciones que desplace el equilibrio hacia la derecha:

1ª.- Por ser la reacción exotérmica disminuyendo la temperatura (retirando calor del sistema). Si se absorber calor del sistema éste responde desprendiéndolo, lo que favorece la realización de la reacción exotérmica y, por tanto, la reducción de la producción de CO.

2ª.- Un aumento de la presión provoca, según la ley de Boyle- Mariotte, una disminución del volumen del reactor, y a esta disminución de capacidad responde el sistema desplazando el equilibrio hacia el miembro de la ecuación en el que aparece un menor número de moles, hacia la derecha, por lo que se consigue disminuir la formación de CO.

3ª.- Retirando N_2 o CO_2 del equilibrio. De esta forma, el sistema evoluciona, consumiendo NO (g) y CO (g) para producir la sustancia que se retira, N_2 (g) o CO_2 (g) para restablecer el equilibrio. Luego, al desplazarse el equilibrio hacia la derecha se reduce la formación del gas perjudicial CO.

b) Catalizador: es una sustancia que actúa sobre la velocidad de reacción aumentándola, si es positivo, o disminuyéndola si es negativo. Se logra alcanzar el equilibrio rápidamente, permaneciendo él inalterado tanto en estructura como en concentración.

Grado de disociación: es el tanto por uno o por ciento (en masa o moles) en que una sustancia se disocia en sus iones constituyentes. (Es el cociente entre la concentración o moles de iones de ácido o base, en el equilibrio, y la concentración o moles iniciales del ácido o base).

Velocidad de reacción: es la variación de la disminución de la concentración de los reactivos, o del aumento de la concentración de los productos de la reacción por unidad de tiempo.

Hidrólisis: es la reacción de una sal con el agua. Dependiendo de la fortaleza o debilidad del ácido y base de la que proviene la sal, la disolución resultante del proceso de hidrólisis será: neutra si el ácido y base que origina la sal son fuertes; ácida si el catión de la sal (es el que se hidroliza al reacciona con el agua) procede de una base débil y el anión de un ácido fuerte (no sufre hidrólisis); y básica si el anión (es el que se hidroliza) procede de un ácido débil y el catión de una base fuerte (no sufre hidrólisis).

Complejo activado: es la especie inestable que se obtiene cuando moléculas de reactivos, con energía suficiente, debilitan los enlaces entre sus átomos y van formando otros entre átomos diferentes. El complejo activado formado puede evolucionar hacia los productos de reacción, si las condiciones son las apropiadas, o retroceder hacia los reactivos si no se cumplen los requisitos que se exigen.

CUESTIÓN 2.- Responde a las siguientes cuestiones:

a) Define los conceptos de ácido y base según la teoría de Arrhenius.

b) Señala de forma razonada de las siguientes especies químicas, las que son ácidos o bases según la teoría de Brønsted-Lowry, e indica, escribiendo la correspondiente reacción, la especie conjugada (en disolución acuosa) de cada una de ellas: NO_3^- ; NH_4^+ ; H_2SO_4 y CO_3^{2-} .

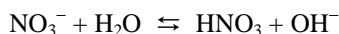
Solución:

a) Según Arrhenius, ácido es toda sustancia que en disolución acuosa se disocia dando iones hidrógeno, H^+ .

Base es toda sustancia que en disolución acuosa se disocia produciendo iones oxidrilos, OH^- .

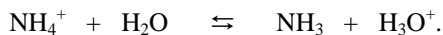
b) Según Brønsted y Lowry, ácido es toda especie química, que en disolución, es capaz de ceder un protón a otra, mientras que base es la especie química que en disolución es capaz de aceptar un protón de otra.

El ión NO_3^- carente de protones es una base que acepta protones del agua, siendo el HNO_3 su ácido conjugado. El equilibrio de la reacción con el agua se encuentra muy desplazado hacia la izquierda por ser el NO_3^- extremadamente débil.



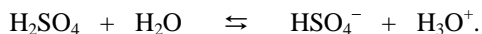
Base ácido conjugado.

El ión NH_4^+ es un ácido por ser capaz de ceder un protón al agua según la reacción:



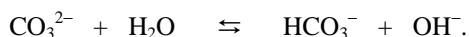
ácido base conjugada.

El H_2SO_4 es un ácido al ceder protones al agua según la reacción:



ácido base conjugada.

El CO_3^{2-} sin protones en su molécula, actúa como una base al aceptar protones del agua.



base ácido conjugado.

PROBLEMA 1.- En condiciones estándar, los calores de combustión del carbono sólido y del benceno líquido, C_6H_6 , son, respectivamente, - 394 kJ/mol y - 3270 kJ/mol, y el de formación del agua líquida es - 286 kJ/mol. Calcula:

a) El calor de formación del benceno haciendo uso de la ley de Hess.

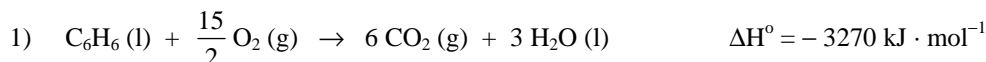
b) La energía que se desprende o requiere en la formación de 1 kg de benceno.

DATOS: $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$.

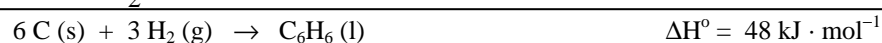
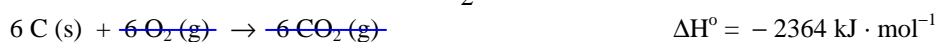
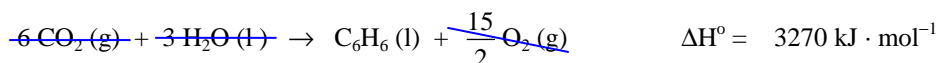
Solución:

$$M(\text{C}_6\text{H}_6) = 78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

a) Las reacciones de combustión del benceno, carbón y la de formación del agua son:



Invirtiendo los términos de la ecuación 1), incluida su entalpía, multiplicando la 2) por 6, la 3) por 3, incluidas sus entalpías, y sumándolas (ley de Hess), se consigue la ecuación termoquímica de la obtención del benceno.



El signo positivo del calor obtenido indica que para formar un mol de benceno líquido hay que suministrar a la reacción 48 kJ.

b) De la estequiometría de la ecuación se obtiene el calor que se absorbe (hay que comunicar):

$$1 \text{ kg } \text{C}_6\text{H}_6 \cdot \frac{1000 \text{ g } \text{C}_6\text{H}_6}{1 \text{ kg } \text{C}_6\text{H}_6} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_6}{78 \text{ g } \text{C}_6\text{H}_6} \cdot \frac{48 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_6} = 615,38 \text{ kJ}$$

Resultado: a) $\Delta H^\circ = 45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $Q = 615,38 \text{ kJ}$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- El elemento A ($Z = 11$) se combina con el elemento B ($Z = 17$). Responde a las siguientes cuestiones:

a) Indica la configuración electrónica de dichos elementos.

b) Indica a qué grupo y período pertenecen.

c) ¿Cuál de ellos tendrá mayor afinidad electrónica?

d) Razona qué tipo de enlace se puede formar entre A y B, y cuál será la fórmula del compuesto.

Solución:

a) La configuración electrónica de los elementos es:

A ($Z = 11$): $\Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; B ($Z = 17$): $\Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$;

b) El período viene determinado por el valor del número cuántico principal n , que precede a la capa de valencia del elemento, mientras que el grupo corresponde al número de electrones de la capa de valencia, 1 y 2 si la capa de valencia es ns , 3 al 12 cuando se van llenando los orbitales $3d$ o $4d$ del nivel energético anterior a la capa de valencia, ($2 +$ número de electrones d), y los grupos restantes son los que corresponden al llenado de los orbitales np , y que van desde el 13 al 18, ($12 +$ número de electrones p).

De lo expuesto se deduce que el elemento A se encuentra ubicado en el período 3 ($n = 3$), grupo 1, (1 electrón $3s$), y el B en el período 3 grupo 17, ($12 + 5$ electrones $3p$).

c) La afinidad electrónica es la energía que se desprende cuando un átomo neutro, gaseoso y en su estado electrónico fundamental, gana un electrón y se convierte en anión mononegativo gaseoso y en su estado electrónico fundamental. Es la propiedad periódica que mide la tendencia de un átomo para formar un anión.

Es obvio, que mientras mayor sea la ocupación del orbital de valencia p , mayor será la afinidad electrónica de un elemento, pues de esta forma adquiere estructura electrónica de gas noble muy estable. Por ello, al avanzar en un período de izquierda a derecha aumenta esta propiedad, y por encontrarse los dos elementos propuestos en el mismo período, el que posee una mayor afinidad electrónica es el que se encuentra más a la derecha, el que tiene más electrones en el orbital $3p$, el B.

d) A es un metal alcalino y B un no metal halógeno. El A pierde un electrón que gana el C y se transforman en los iones A^+ y C^- , apareciendo entre ellos una fuerza atractiva de naturaleza electrostática que es el enlace iónico que los unen. La fórmula del compuesto que se forma es AB.

CUESTIÓN 2.- a) Enuncia las leyes de Faraday.

b) Define: cuba electrolítica, función de estado, energía de enlace, base conjugada y potencial de ionización.

c) Explica el tipo de hibridación que se da en la molécula de metano, CH_4 .

Solución:

a) Primera ley: La cantidad de sustancia que se deposita en una electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad suministrada: $m = E \cdot Q = E \cdot I \cdot t$.

Segunda ley: Las cantidades sustancias diferentes liberadas por la misma cantidad de electricidad son directamente proporcionales a sus pesos equivalentes: $E = \frac{M}{z \cdot F} \Rightarrow m = E \cdot Q = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$.

b) Cuba electrolítica es el recipiente en el que se produce el proceso electrolítico. En ella se sitúa la disolución o electrolito fundido, que reciben los electrones a través de los electrodos conectados a una fuente de corriente continua.

Función de estado es la variable termodinámica cuyo valor depende sólo del estado inicial y final del sistema, y no del camino seguido para alcanzar dicho estado.

Energía de enlace es la energía que se necesita para romper un mol de enlaces.

Base conjugada es la especie que resulta después que un ácido cede un protón a una base.

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

c) La configuración electrónica del carbono es $1s^2 2s^2 2p^2$. En la molécula de metano, CH_4 , el carbono promociona un electrón del orbital $2s$ al orbital vacío $2p$, adquiriendo la configuración $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, y los cuatro orbitales de valencia, $2s$ y $2p$, se combinan linealmente para formar cuatro orbitales híbridos sp^3 , de la misma energía y dirigidos hacia los vértices de un tetraedro regular. Cada uno

de estos orbitales híbridos se superpone con el orbital atómico 1s de cuatro átomos de hidrógeno para formar los cuatro enlaces covalentes tipo σ de la molécula.

PROBLEMA 2.- Un hidrocarburo gaseoso contenido en un matraz de 500 mL en condiciones normales pesa 0,671 g. Si tiene un 80 % de carbono, ¿cuál será su fórmula empírica? ¿Y su fórmula molecular?

¿Qué volumen de oxígeno en condiciones normales es necesario para quemar 1 kg de butano, C_4H_{10} ?



DATOS: $A_r(C) = 12 \text{ u}$; $A_r(H) = 1 \text{ u}$.

Solución:

$$M(C_4H_{10}) = 58 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

a) La masa molar del compuesto orgánico se obtiene aplicando la ecuación de los gases ideales a la masa que se tiene:

$$P \cdot V = \frac{a}{M()} \cdot R \cdot T \Rightarrow M() = \frac{a \cdot R \cdot T}{P \cdot V} = \frac{0,671 \text{ g} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}}{1 \text{ atm} \cdot 0,5 \text{ L}} = 30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Los gramos de carbono e hidrógeno contenidos en la muestra son:

$$\text{g C: } 0,671 \text{ g} \cdot \frac{80}{100} = 0,537 \text{ g C}; \quad \text{g H} = 0,671 \text{ g muestra} - 0,537 \text{ g C} = 0,134 \text{ g H.}$$

Los moles de átomos, subíndices de cada uno de ellos en la fórmula del compuesto, son:

$$n(C) = \frac{0,537 \text{ g C}}{12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} C} = 0,045 \text{ moles C}; \quad n(H) = \frac{0,134 \text{ g H}}{1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} H} = 0,134 \text{ moles H.}$$

Como los subíndices de las fórmulas no pueden ser números decimales, esta circunstancia se resuelve dividiendo ambos números de moles entre el más pequeño, y si persiste la situación actual, se multiplican los valores obtenidos por el número adecuado que los transformen en enteros.

Dividiendo los moles anteriores entre el más pequeño:

$$\text{C: } \frac{0,045}{0,045} = 1; \quad \text{H: } \frac{0,134}{0,045} = 2,9 \approx 3, \text{ siendo la fórmula empírica del compuesto } CH_3, \text{ cuya}$$

masa molar es $M(CH_3) = 15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, inferior a la obtenida con anterioridad.

De la expresión $n \cdot M(CH_3) = M(CH_3)_n$ se halla el valor de n que permite obtener la fórmula

$$\text{molecular: } n = \frac{M(CH_3)_n}{M(CH_3)} = \frac{30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2, \text{ siendo la fórmula molecular: } C_2H_6 \text{ etano.}$$

$$\text{b) La reacción de combustión del butano es: } C_4H_{10} + \frac{13}{2} O_2 \rightarrow 4 CO_2 + 5 H_2O.$$

De la estequiometría de la reacción se obtiene, aplicando las correspondientes relaciones de equivalencia, (factores de conversión) el volumen de O_2 que se necesita:

$$1 \text{ kg } C_4H_{10} \cdot \frac{1000 \text{ g } C_4H_{10}}{1 \text{ kg } C_4H_{10}} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_4H_{10}}{58 \text{ g } C_4H_{10}} \cdot \frac{13 \text{ moles } O_2}{2} \cdot \frac{22,4 \text{ L}}{1 \text{ mol } O_2} = 2510,34 \text{ L } O_2$$

Resultado: a) CH_3 ; C_2H_6 ; b) 2510,34 L.