

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- En dos vasos, A y B, se tienen dos disoluciones de la misma concentración. El vaso A contiene 25 mL de una disolución de NaOH y el vaso B 25 mL de una disolución de amoníaco. Las dos disoluciones se van a valorar con una disolución de HCl. Indica razonadamente si son verdaderas o falsas las siguientes cuestiones:

- Las dos disoluciones básicas tienen el mismo pH inicial.
- Las dos disoluciones necesitan el mismo volumen de HCl para su valoración.
- En el punto de equivalencia el pH de la valoración de B es 7.
- En las dos disoluciones se cumple que en el punto de equivalencia $[H^+] = [OH^-]$.

DATOS: $K_a NH_3 = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

CUESTIÓN 2.- Dados los elementos de números atómicos 19, 25 y 48:

- Escribe la configuración electrónica en el estado fundamental de estos elementos.
- Indica el grupo y período al que pertenece cada uno y explica si el elemento de número atómico 30 pertenece al mismo período o al mismo grupo que los anteriores.
- ¿Qué característica común presentan en su configuración electrónica los elementos de un mismo grupo?

CUESTIÓN 3 .- Razona sobre la veracidad de las siguientes afirmaciones:

- Las reacciones endotérmicas tienen energías de activación mayores que las reacciones exotérmicas.
- En una reacción, $A \rightarrow B$, se determina que, a una cierta temperatura y presión, la reacción es espontánea y endotérmica, por lo que B tiene una estructura más ordenada que A.
- En un proceso espontáneo la variación de entropía del sistema puede ser nula.

PROBLEMA-1.- En una botella de ácido clorhídrico concentrado figuran los siguientes datos: 36,23 % en masa de HCl, densidad $1,180 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. Calcula:

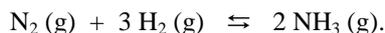
- La molaridad y la fracción molar del ácido.
- El volumen de este ácido concentrado que se necesita para preparar un litro de disolución 2 M.

DATOS: $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$.

Resultado: a) $[HCl] = 11,71 \text{ M}$; $\chi = 0,219$; b) 171 mL.

PROBLEMA 2 .- Una mezcla de 2,5 moles de nitrógeno y 2,5 moles de hidrógeno se coloca en un reactor de 25 L y se calienta a 400°C . En el equilibrio ha reaccionado el 5 % del nitrógeno. Calcula:

- Los valores de las constantes de equilibrio K_c y K_p , a 400°C , para la reacción:



- Las presiones parciales de los gases en el equilibrio.

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

Resultado: a) $K_c = 1,714 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$; $K_p = 5,63 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-2}$; b) $P_{N_2} = 5,24 \text{ atm}$; $P_{H_2} = 4,69 \text{ atm}$; $P_{NH_3} = 0,55 \text{ atm}$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Los números atómicos de varios elementos son los siguientes: A = 9; B = 16; C = 17; D = 19; E = 20. Explica razonando la respuesta:

- Cuál de ellos es un metal alcalino.
- Cuál es el más electronegativo.
- Cuál es el de menor potencial de ionización.

CUESTIÓN 2 .- Utilizando los valores de los potenciales de reducción estándar: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,36 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$, explica de forma razonada cuál o cuáles de las siguientes reacciones se producirá de forma espontánea:

- $\text{Mg}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Mg} + \text{Cu}^{2+}$;
- $\text{Ni} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Cu}$;
- $\text{Mg} + \text{Cu} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$;
- $\text{Ni}^{2+} + \text{Mg} \rightarrow \text{Ni} + \text{Mg}^{2+}$.

CUESTIÓN 3.- En las siguientes parejas de moléculas, una es polar y la otra no polar.

HI y I₂; NH₃ y BF₃; H₂O y BeCl₂.

- Explica razonadamente la geometría de estas moléculas.
- Indica razonadamente en cada pareja cuál es la molécula polar y cuál la no polar.

PROBLEMA 1.- a) Calcula la entalpía estándar de la reacción que tiene lugar en la etapa final de la producción de ácido nítrico: $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{NO}(\text{g})$.

b) Calcula la molaridad de la disolución de ácido nítrico que se obtendrá si se parte de 10 L de dióxido de nitrógeno, medidos a 25 ° C y 3 atm y se hace reaccionar con 4 L de agua, cuyo volumen permanece constante al disolver el gas.

DATOS: $\Delta H_f^0(\text{NO}_2) = 33,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^0(\text{NO}) = 90,25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^0(\text{HNO}_3(\text{aq})) = -207,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $R = 8,413 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Resultado: a) – 182,5 kJ; b) [HNO₃] = 0,205 M.

PROBLEMA 2.- Calcula los gramos de ácido acético que se deben disolver en agua para obtener 500 mL de una disolución que tenga un pH = 2,72.

DATOS: $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Resultado: a) 6 g.

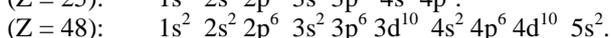
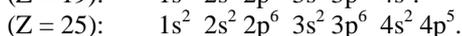
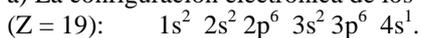
OPCIÓN A

CUESTIÓN 2.- Dados los elementos de números atómicos 19, 25 y 48:

- Escribe la configuración electrónica en el estado fundamental de estos elementos.
- Indica el grupo y período al que pertenece cada uno y explica si el elemento de número atómico 30 pertenece al mismo período o al mismo grupo que los anteriores.
- ¿Qué característica común presentan en su configuración electrónica los elementos de un mismo grupo?

Solución:

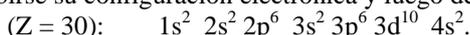
a) La configuración electrónica de los elementos son:



b) La pertenencia de un elemento a un período determinado del sistema periódico, viene dado por el valor del número cuántico principal, n , de la capa de valencia en su configuración electrónica, mientras que la asignación a un grupo la da: el número de electrones ns (grupos 1 o 2); $2 +$ número de electrones $(n - 1)d$, (grupos 3 al 10); $12 +$ número de electrones np (grupos 13 al 18).

Luego, el elemento de número atómico 19 pertenece al 4º período ($n = 4$), grupo 1 (1 electrón 4s); el elemento de $Z = 25$ se encuentra en el 4º período ($n = 4$), grupo 17 ($12 + 5$ electrones 4p); y el elemento de número atómico 48 está situado en el 5º período ($n = 5$), grupo 12 ($2 + 10$ electrones 4d).

Para determinar el período y grupo en el que se encuentra el elemento de número atómico 30, ha de escribirse su configuración electrónica y luego determinar su localización en la tabla periódica.



La configuración electrónica indica que el elemento se encuentra en el 4º período ($n = 4$), el mismo que los elementos de números atómicos 19 y 25, grupo 12 ($2 + 10$ electrones 3d), el mismo que el elemento de $Z = 48$.

c) Los elementos de un mismo grupo se caracterizan en tener la misma configuración electrónica en su capa de valencia.

CUESTIÓN 3.- Razona sobre la veracidad de las siguientes afirmaciones:

- Las reacciones endotérmicas tienen energías de activación mayores que las reacciones exotérmicas.
- En una reacción, $A \rightarrow B$, se determina que, a una cierta temperatura y presión, la reacción es espontánea y endotérmica, por lo que B tiene una estructura más ordenada que A.
- En un proceso espontáneo la variación de entropía del sistema puede ser nula.

Solución:

a) Verdadero. La variación de entalpía de una reacción se obtiene de la diferencia de las energías de activación directa e inversa; si la reacción es endotérmica la diferencia es positiva y, por tanto, la energía de activación directa, que corresponde a la reacción endotérmica, es mayor que la inversa.

b) Falso. Si la reacción es espontánea se cumple que $\Delta G < 0$, o bien que, $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$, y por ser endotérmica, $\Delta H > 0$, por lo que, para que se cumpla la condición de espontaneidad ha de ser la variación de entropía mayor que cero, es decir, $\Delta S > 0$, lo que significa que el producto que se obtiene es más desordenado que el de partida.

c) Verdadero. De la expresión que cumple la condición de espontaneidad de un proceso químico, $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$, se deduce que para que la reacción sea espontánea siendo nula la variación de entropía, la reacción ha de ser exotérmica, es decir, $\Delta H < 0$.

PROBLEMA 2.- Una mezcla de 2,5 moles de nitrógeno y 2,5 moles de hidrógeno se coloca en un reactor de 25 L y se calienta a 400 °C. En el equilibrio ha reaccionado el 5 % del nitrógeno. Calcula:

- Los valores de las constantes de equilibrio K_c y K_p , a 400 °C, para la reacción:



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

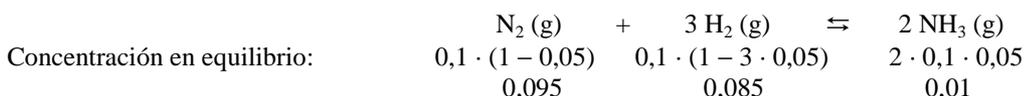
DATO: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) Las concentraciones de nitrógeno e hidrógeno iniciales en el reactor son:

$$[\text{N}_2] = \frac{n \text{ moles}}{V(\text{L})} = \frac{2,5 \text{ moles}}{25 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}; \quad [\text{H}_2] = \frac{n \text{ moles}}{V(\text{L})} = \frac{2,5 \text{ moles}}{25 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}.$$

Conocido el grado de disociación, $\alpha = 0,05$, las concentraciones de los gases en el equilibrio son:



Sustituyendo estas concentraciones en la constante de equilibrio K_c , se obtiene para valor de ésta:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{0,01^2 \text{ M}^2}{0,095 \text{ M} \cdot 0,085^3 \text{ M}^3} = 1,714 \text{ M}^{-2}.$$

De la relación $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ siendo $\Delta n = 2 - 4 = -2$, sale para K_p sustituyendo valores y operando:

$$K_p = 1,714 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K})^{-2} = 5,63 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-2}.$$

b) De las concentraciones se determinan los moles de cada gas en el equilibrio, y aplicando a cada uno la ecuación de estado de los gases ideales, ocupando él solo todo el volumen, se hallan las presiones parciales.

Los moles de cada gas son: $n(\text{N}_2) = M \cdot V = 0,095 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 25 \text{ L} = 2,375 \text{ moles}$; $n(\text{H}_2) = 0,085 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 25 \text{ L} = 2,125 \text{ moles}$; $n(\text{NH}_3) = 0,01 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 25 \text{ L} = 0,25 \text{ moles}$.

Las presiones parciales son:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{N}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2,375 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K}}{25 \text{ L}} = 5,24 \text{ atm};$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{H}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2,125 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K}}{25 \text{ L}} = 4,69 \text{ atm};$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{NH}_3} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,25 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K}}{25 \text{ L}} = 0,55 \text{ atm}.$$

También puede obtenerse las presiones parciales a partir de las fracciones molares y la presión total en el equilibrio. INTÉNTALO.

Resultado: a) $K_c = 1,714 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$; $K_p = 5,63 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-2}$; b) $P_{\text{N}_2} = 5,24 \text{ atm}$; $P_{\text{H}_2} = 4,69 \text{ atm}$; $P_{\text{NH}_3} = 0,55 \text{ atm}$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Los números atómicos de varios elementos son los siguientes: A = 9; B = 16; C = 17; D = 19; E = 20. Explica razonando la respuesta:

- a) Cuál de ellos es un metal alcalino.
- b) Cuál es el más electronegativo.
- c) Cuál es el de menor potencial de ionización.

Solución:

a) Para evaluar la intensidad de las propiedades periódicas propuestas, es necesario conocer la configuración electrónica de cada elemento.

A (Z = 9): $1s^2 2s^2 2p^5$; B (Z = 16): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$; C (Z = 17): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$;

D (Z = 19): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$; E (Z = 20): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$.

Es metal alcalino el que tiene semilleno el orbital más externo ns, el que ocupa el grupo 1 de la tabla periódica, es decir, el D, potasio K.

b) Al ser la electronegatividad una propiedad periódica que aumenta al avanzar en un período y al subir en un grupo, el más electronegativo es el situado en el 2º período grupo 17, es decir, el A, flúor F.

c) La energía o potencial de ionización es otra propiedad periódica que aumenta al avanzar en un período y al subir en un grupo, por lo que el elemento de menor energía de ionización es el situado en el período 4º grupo 1, es decir, el D, potasio K.

CUESTIÓN 2.-Utilizando los valores de los potenciales de reducción estándar: $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$, $E^{\circ}(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,36 \text{ V}$ y $E^{\circ}(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$, explica de forma razonada cuál o cuáles de las siguientes reacciones se producirá de forma espontánea:



Solución:

Según el valor de los potenciales estándar de reducción, mientras menor sea (más negativo o menos positivo), mayor es el carácter reductor de la forma reducida del par, siendo el sentido de la reacción: $\text{A} - n e^{-} \rightarrow \text{A}^{n+}$.

En el caso contrario, mayor valor (menos negativo o más positivo) del potencial estándar de reducción del electrodo, mayor es el carácter oxidante de la forma oxidada del par, ocurriendo la reacción en el sentido: $\text{B}^{n+} + n e^{-} \rightarrow \text{B}$.

a) De lo expuesto se deduce que, para los potenciales estándar propuestos, esta reacción no puede ocurrir nunca, pues es el Mg, forma reducida del par Mg^{2+}/Mg , el que provoca la reducción del Cu^{2+} , forma oxidada del par Cu^{2+}/Cu , y esto es lo contrario a lo que aparece en la reacción.

b) Por ser el potencial estándar del par Ni^{2+}/Ni más pequeño que el del par Cu^{2+}/Cu , el Ni, forma reducida del primer par reduce a la forma oxidada, Cu^{2+} , del segundo par, por lo que la reacción, tal cual está escrita, se produce espontáneamente.

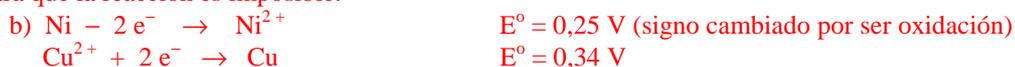
c) Esta reacción es imposible que ocurra porque las formas reducidas de los dos pares redox nunca pueden reaccionar entre sí.

d) Esta reacción evoluciona espontáneamente al ser el potencial estándar del par Mg^{2+}/Mg más pequeño que el del par Ni^{2+}/Ni , y por tanto, la forma reducida del primero, el Mg, reduce a la forma oxidada del segundo, el Ni^{2+} .

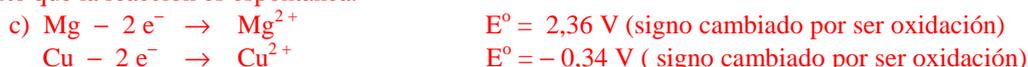
La demostración del razonamiento expuesto para cada apartado se tiene calculando el potencial de cada una de las reacciones. Si dicho potencial es positivo la reacción es espontánea, mientras que si es negativo es imposible.



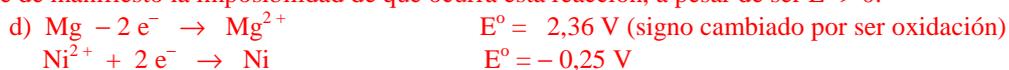
La segunda reacción tiene el signo de su potencial cambiado por producirse una oxidación en vez de una reducción. Sumando ambas semirreacciones y los potenciales se obtiene la reacción iónica global y su potencial: $\text{Mg}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Mg} + \text{Cu}^{2+}$ y $E^{\circ} = -2,36 \text{ V} + (-0,34 \text{ V}) = -2,70 \text{ V}$, lo que demuestra que la reacción es imposible.



Sumándolas: $\text{Ni} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Cu}$; $E^{\circ} = 0,25 \text{ V} + 0,34 \text{ V} = 0,59 \text{ V}$ que pone de manifiesto que la reacción es espontánea.



La semirreacciones no se pueden sumar por permanecer los electrones en la reacción iónica, lo que pone de manifiesto la imposibilidad de que ocurra esta reacción, a pesar de ser $E^{\circ} > 0$.



Sumándolas: $\text{Mg} + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Ni}$; $E^{\circ} = 2,36 \text{ V} + (-0,25 \text{ V}) = 2,11 \text{ V}$ que pone de manifiesto que la reacción es espontánea.

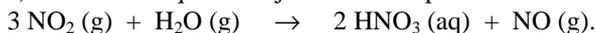
PROBLEMA 1.- a) Calcula la entalpía estándar de la reacción que tiene lugar en la etapa final de la producción de ácido nítrico: $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{NO}(\text{g})$.

b) Calcula la molaridad de la disolución de ácido nítrico que se obtendrá si se parte de 10 L de dióxido de nitrógeno, medidos a 25 °C y 3 atm y se hace reaccionar con 4 L de agua, cuyo volumen permanece constante al disolver el gas.

DATOS: $\Delta H_f^\circ(\text{NO}_2) = 33,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{NO}) = 90,25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{HNO}_3)(\text{aq}) = -207,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $R = 8,413 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción es:



La entalpía de la reacción se obtiene de la expresión:

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{HNO}_3) + \Delta H_f^\circ(\text{NO}) - 3 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{NO}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) \\ &= 2 \text{ moles} \cdot (-207,4) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 1 \text{ mol} \cdot 90,25 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 3 \text{ moles} \cdot 33,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 1 \text{ mol} \cdot (-241,8) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -182,5 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

b) El volumen de NO_2 se pasa a moles aplicando la ecuación de estado de los gases ideales, a partir de ellos, multiplicándolos por la relación molar, deducida de la estequiometría de la ecuación, se obtienen los moles de HNO_3 que se producen, y de la definición de molaridad la concentración de la disolución: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{3 \text{ atm} \cdot 10 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 1,23 \text{ moles NO}_2$, que al multiplicarlos por la relación molar $\text{HNO}_3\text{--NO}_2$ (2 a 3) dan los moles de HNO_3 :

$$1,23 \text{ moles NO}_2 \cdot \frac{2 \text{ moles HNO}_3}{3 \text{ moles NO}_2} = 0,82 \text{ moles HNO}_3, \text{ que por encontrarse disueltos en un volumen de 4}$$

$$\text{L de agua forma una disolución de concentración: } M = \frac{n(\text{moles})}{V(\text{L})} = \frac{0,82 \text{ moles}}{4 \text{ L}} = 0,205 \text{ M}$$

Resultado: a) – 182,5 kJ; b) $[\text{HNO}_3] = 0,205 \text{ M}$.