Universidad de Castilla la Mancha – LOGSE – Reserva - 2 - 2.002

Opción A

1.- La reacción catalítica de descomposición del etano en eteno e hidrógeno se puede representar mediante el equilibrio: $C_2H_6(g) \leftrightarrow C_2H_4(g) + H_2(g)$. A 627ºC, la constante de equilibrio K_P tiene un valor de 0.051 atm. En el equilibrio y para una presión total de 0.75 atm, calcula:

a) El grado de disociación del etano.
b) Las presiones parciales de cada especie en el equilibrio.
c) Las concentraciones de cada especie en el equilibrio.

	$C_2H_6(g)$	$\leftrightarrow$	$C_2H_4(g)$	+	$H_2(g)$	900K
n_0	**n**					$K_P = 0.051$
						$P_T = 0.75$ atm
n_{eq}	$n(1-\alpha)$		$n\alpha$		$n\alpha$	

$$n_T = n(1-\alpha)+n\alpha+n\alpha \rightarrow \mathbf{n_T = n(1+\alpha)}$$

$$K_P = \frac{P_{C2H4_{eq}} \cdot P_{H2_{eq}}}{P_{C2H6_{eq}}} = \frac{(P_T \cdot \chi_{C2H4}) \cdot (P_T \cdot \chi_{H2})}{P_T \cdot \chi_{C2H6}} = \frac{P_T\left(\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}\right) \cdot \left(\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}\right)}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = \frac{P_T \cdot \frac{\alpha^2}{(1+\alpha)}}{(1-\alpha)} \rightarrow 0.051 = \frac{0.75 \cdot \frac{\alpha^2}{(1+\alpha)}}{(1-\alpha)}$$

$$\rightarrow -0.801\alpha^2 + 0.051 = 0 \rightarrow \mathbf{\alpha = 0.252} \rightarrow \mathbf{\alpha = 25.2\%}$$

$$P_{C2H6} = P_T \cdot \chi_{C2H6} = P_T \cdot \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} = P_T \cdot \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} = 0.75 \cdot \frac{1-0.252}{1+0.252} \rightarrow \mathbf{P_{C2H6} = 0.448\ atm}$$

$$P_{C2H4} = P_T \cdot \chi_{C2H4} = P_T \cdot \frac{n\alpha}{n(1+\alpha)} = P_T \cdot \frac{\alpha}{(1+\alpha)} = 0.75 \cdot \frac{0.252}{1+0.252} \rightarrow \mathbf{P_{C2H4} = 0.151\ atm = P_{H2}}$$

Para calcular las concentraciones de las especies en equilibrio, suponemos un volumen de **1L**:

	$C_2H_6(g)$	$\leftrightarrow$	$C_2H_4(g)$	+	$H_2(g)$	900K
c_0	**c**					$K_P = 0.051$
						$P_T = 0.75$ atm
c_{eq}	$c(1-\alpha)$		$c\alpha$		$c\alpha$	
	0.748 c		0.252 c		0.252 c	

$$K_P = K_C\,(R\,T)^{\Delta n} \rightarrow K_C = \frac{K_P}{(R\,T)^{\Delta n}} = \frac{0.051}{(0.082 \cdot 900)^1} \rightarrow \mathbf{K_C = 6.91 \cdot 10^{-4}}$$

$$K_C = \frac{[C_2H_4]_{eq} \cdot [H_2]_{eq}}{[C_2H_6]_{eq}} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} \rightarrow 6.91 \cdot 10^{-4} = \frac{(0.252c)^2}{0.748c} \rightarrow -0.0635c^2 + 5.16 \cdot 10^{-4}c = 0 \rightarrow \begin{cases} c = 0 \\ \mathbf{c = 0.0901} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \mathbf{[C_2H_6]_{eq} = 0.0674\ M} \\ \mathbf{[C_2H_4]_{eq} = 0.0227\ M} \\ \mathbf{[H_2]_{eq} = 0.0227\ M} \end{cases}$$

2.- Se hacen reaccionar 50 mL de ácido sulfúrico 0.2M con 100 mL de una disolución obtenida al disolver en agua 2 gr de hidróxido potásico. Calcula:

a) Los moles de ácido sulfúrico e hidróxido de potasio que se consumen en la reacción de neutralización.
b) El pH de la disolución resultante.
c) La concentración de sulfato de potasio en dicha disolución.

H_2SO_4	+	**2** KOH	$\leftrightarrow$	K_2SO_4	+	**2** H_2O
0.05 L 0.2M		0.1 L $2gr \cdot \frac{1\ mol}{56\ gr} = \mathbf{0.035\ mol}$				
0.01 mol						

Según la estequiometría de la reacción:

$$0.01\ mol\ H_2SO_4 \cdot \frac{2\ mol\ KOH}{1\ mol\ H_2SO_4} = \mathbf{0.02\ mol\ KOH}$$

Es decir, en la neutralización se **consumen** todos los moles de **ácido sulfúrico** (0.001 moles) y de hidróxido de potasio se consumen 0.02 moles (**sobran 0.015 moles de KOH**).

www.clasesalacarta.com

En la disolución resultante va a existir hidróxido de potasio y sulfato de potasio, con lo que hay que estudiar qué pasa con esta sal:

$$K_2SO_4 \rightarrow 2\ K^+ + SO_4^{2-}$$

El catión potasio es el ácido conjugado débil de la base fuerte hidróxido de potasio, con lo que no reaccionará. El sulfato es la base débil del ácido sulfúrico (fuerte) por lo que tampoco reacciona. Es decir, el pH resultante es debido únicamente al KOH que sobra de la neutralización.

	KOH	→	K^+	+	OH^-
n	0.015 mol				
c	$\frac{0.015}{0.1+0.05}$ = **0.1M**		0.1 M		0.1 M

$$pH = 14 - pOH = 14 - \log [OH^-]_{eq} \rightarrow \mathbf{pH = 13}$$

Para calcular la concentración de sulfato de potasio, partimos de los datos del reactivo limitante, es decir, el ácido sulfúrico:

$$0.01\ mol\ H_2SO_4 \cdot \frac{1\ mol\ K_2SO_4}{1\ mol\ H_2SO_4} = \mathbf{0.01\ mol\ K_2SO_4} \rightarrow M = \frac{\mathbf{0.01\ mol}}{0.1+0.05} = \mathbf{0.06\ M}$$

3.- Razona si los siguientes enunciados son verdaderos o falsos:

a) El radio atómico del ión Mg^{2+} es menor que el del ión Na^+.
b) El primer potencial de ionización del Na es menor que el segundo potencial de ionización.
c) Las moléculas con hibridación sp presentan geometría triangular plana.
d) Los sólidos covalentes presentan menores puntos de fusión que los sólidos moleculares.

Datos: Números atómicos: Na=11; Mg=12.

Na: $1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^1 \rightarrow Na^+$: $1s^2\ 2s^2p^6$
Mg: $1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2 \rightarrow Mg^{2+}$: $1s^2\ 2s^2p^6$

(a) **Verdadera**. Como se puede ver en la configuración iónica de ambos iones, los dos tienen el mismo número de electrones en la corteza, sin embargo, el magnesio posee un protón más en el núcleo, con lo que los electrones de la corteza estarán más atraídos por la carga positiva nuclear que en el ión sodio. Por tanto, el radio del Mg^{2+} es menor que en el del Na^+.

(b) **Verdadera**. El potencial de de ionización es la energía que hay que comunicar a un átomo neutro, y en estado gaseoso, para arrancar el electrón más débilmente retenido, es decir, mide la fuerza con que el átomo retiene sus electrones. En el caso del sodio retiene con más fuerza al electrón $2p^6$ que al $3s^1$, puesto que con la pérdida del $3s^1$ alcanza la configuración más estable de gas noble, y sin embargo, cuando pierde el segundo electrón ($2p^6$) pierde dicha configuración estable.

(c) **Falso**. En la hibridación sp se combina un orbital s con un orbital p, se forman con triples enlaces, los cuales son lineales.

(d) **Falso**. Los sólidos covalentes forman redes cristalinas, donde los enlaces entre átomos son muy fuertes, con lo que el punto de fusión será elevado. En cambio, en los sólidos moleculares los enlaces entre átomos también son fuertes, pero las fuerzas intermoleculares son débiles, por lo que tendrán menor punto de fusión.

4.- Escribe y nombra tres posibles isómeros del compuesto orgánico de fórmula molecular $C_3H_6O_2$.

$C_3H_6O_2$		
Ácido Propanoico (ácido carboxílico)	**Acetato de Metilo** (éster)	**3-hidroxipropanal** (aldehído)
$CH_3–CH_2–COOH$	$CH_3–CO–O–CH_3$	$CH_3OH –CH_2–CHO$

5.- En una pila galvánica formada por los electrodos Sn^{4+}/Sn^{2+} y Na^+/Na, el primero de ellos actúa como cátodo y el segundo como ánodo.

a) Indica cuál de los dos electrodos posee mayor potencial de reducción.
b) Escribe las reacciones que se producen en el ánodo y el cátodo y la ecuación ajustada de la pila formada.

En una reacción de oxidación-reducción, el par que actúa como oxidante (se reduce) es el que tiene el potencial de reducción estándar mayor. Y como la reducción se produce en el cátodo, el par que tiene mayor E° es el **Sn^{4+}/Sn^{2+}**.

Ánodo: Oxidación: $Na \rightarrow Na^+ + 1e^-$
Cátodo: Reducción: $Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$ → $\mathbf{Na + Sn^{4+} \rightarrow Na^+ + Sn^{2+}}$

www.clasesalacarta.com

Opción B

1.- Para la reacción $F_2(g) + 2\ HCl(g) \rightarrow 2\ HF(g) + Cl_2(g)$, la variación de entalpía estándar vale -352.79 kJ/mol y la variación de energía libre de Gibbs -350.99 kJ/mol. Sabiendo que la entalpía de formación en condiciones estándar del HF(g) es -268.36 kJ/mol, calcula:

a) La entalpía de formación estándar del HCl(g).
b) El calor desprendido en la reacción de 5L de $F_2(g)$ a 298K y 1 atm.
c) La variación de entropía estándar de esta reacción.

$$F_2(g) + 2\ HCl(g) \rightarrow 2\ HF(g) + Cl_2(g)$$

$$\Delta H°_C = \sum \Delta H°_F\ (P) - \sum \Delta H°_F\ (R) \rightarrow -352.79 = [2\cdot(-268.36)] - (2\cdot \Delta H°_{F\ HCl}) \rightarrow \mathbf{\Delta H°_{F\ HCl} = -91.965\ {}^{kJ}/_{mol}}$$

$$P\cdot V = n\cdot R\cdot T \rightarrow n = \frac{1\cdot 5}{0.082\cdot 298} = \mathbf{0.204\ mol\ F_2} \rightarrow 0.204\ mol\ F_2 \cdot \frac{-352.79\ kJ}{1\ mol\ F_2} = \mathbf{72.18\ kJ}$$

$$\Delta G° = \Delta H° - T\cdot \Delta S° \rightarrow \Delta S° = -\frac{\Delta G° - \Delta H°}{T} = -\frac{-350.99 - (-352.79)}{298} = -6.04\cdot 10^{-3} \rightarrow \mathbf{\Delta S° = -6.04\ {}^{J}/_{mol\cdot K}}$$

2.- Se hace reaccionar arsénico con hipobromito de potasio en presencia de hidróxido de potasio, obteniéndose (orto)arseniato de potasio, bromuro de potasio y agua como productos de reacción.

a) Ajusta la ecuación iónica y molecular por el método del ión-electrón.
b) Calcula la cantidad de bromuro de potasio, expresada como volumen, de una disolución 0.1M del mismo, que se obtendría mediante la reacción de 5gr de hipobromito de potasio con un exceso de arsénico.

0 **+1** **+5** **-1**

$$Ar + KBrO + KOH \rightarrow K_3ArO_4 + KBr + H_2O$$

Oxidación

$$Ar + \mathbf{8\ OH^-} \rightarrow ArO_4^{3-} + \mathbf{4\ H_2O} + \mathbf{5\ e^-}$$

x2

Reducción

$$BrO^- + \mathbf{H_2O} + \mathbf{2\ e^-} \rightarrow Br^- + \mathbf{2\ OH^-}$$

x5

$$2\ Ar + 16\ OH^- \rightarrow 2\ ArO_4^{3-} + 8\ H_2O + 10\ e^-$$

$$+$$

$$5\ BrO^- + 5\ H_2O + 10\ e^- \rightarrow 5\ Br^- + 10\ OH^-$$

Ecuación Iónica $\mathbf{2\ Ar + 6\ OH^- + 5\ BrO^- \rightarrow 2\ ArO_4^{3-} + 5\ Br^- + 3\ H_2O}$

Ecuación Molecular $\mathbf{2\ Ar + 5\ KBrO + 6\ KOH \rightarrow 2\ K_3ArO_4 + 5\ KBr + 3\ H_2O}$

$$5\ gr\ KBrO \cdot \frac{1\ mol\ KBrO}{134.9\ gr\ KBrO} \cdot \frac{5\ mol\ KBr}{5\ mol\ KBrO} \cdot \frac{1\ L\ KBr}{0.1\ mol\ KBr} = 0.370\ L = \mathbf{370\ mL\ KBr}$$

3.- a) Para las siguientes configuraciones electrónicas de la capa de valencia en el estado fundamental, indica grupo, periodo y nombre del elemento de que se trata: A: $3s^2$, B: $2s^2p^5$, C: $4s^2p^3$, D: $4s^1$.
b) Para los elementos anteriores, indica la estequiometría y el carácter del enlace de los compuestos A-B y A-C.

	Grupo	*Periodo*	*Elemento*
A:$3s^2$	IIA	3	Magnesio (Mg)
B:$2s^2p^5$	VIIA	2	Flúor (F)

	Grupo	*Periodo*	*Elemento*
C:$4s^2p^3$	VA	4	Arsénico (As)
D:$4s^1$	IA	4	Potasio (K)

- A-B → Fluoruro de magnesio → MgF_2 → Iónico (el magnesio cede un electrón a cada átomo de flúor)
- A-C → Arseniuro de magnesio → Mg_3As_2 → Iónico (los 3 átomos de Mg ceden, en total, 6 electrones a los dos átomos de Ar, cada uno necesita 3 electrones)

4.- Explica brevemente la diferencia entre cociente de reacción y constante de equilibrio. ¿Pueden coincidir en algún caso?

El cociente de reacción tiene la misma expresión que la constante de equilibrio, pero con la diferencia de que puede ser evaluado en cualquier instante de la reacción y para cualquier valor de las concentraciones de reactivos y productos. Ambos valores coinciden cuando la reacción está en equilibrio.

5.- ¿Por qué el pH de una disolución acuosa de sulfato de sodio es neutro, mientras que el de una disolución de sulfato de amonio es ácido?

La sal de sulfato de sodio se disocia en un ácido débil (Na^+: conjugado de la base fuerte NaOH) y en una base débil (SO_4^{2-}: conjugada del ácido fuerte H_2SO_4):

$$NaSO_4 \leftrightarrow Na^+ + SO_4^{2-}$$

Por tanto, ninguno de estos iones sufrirá hidrólisis, siendo el pH neutro.

www.clasesalacarta.com

En cambio, la sal de sulfato de amonio se disocia en un ácido fuerte (NH_4^+: conjugado de la base débil NH_3) y en una base débil (SO_4^{2-}: conjugada del ácido fuerte H_2SO_4):

$$NH_4SO_4 \leftrightarrow NH_4^+ + SO_4^{2-}$$

Por tanto, el ión amonio sí reaccionará con el agua:

$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 + H_3O^+$$

Existiendo un exceso de protones (iones hidronio) en el medio, es decir, el pH será ácido.

www.clasesalacarta.com