

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Indica y explica razonadamente si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- El número cuántico l representa la orientación espacial del orbital.
- La configuración electrónica $1s^2 2s^2 2d^1$ corresponde a un átomo en estado excitado.
- En una familia o grupo de la tabla periódica, la energía de ionización aumenta hacia abajo.
- Todas las moléculas con enlaces polares son polares.

Solución:

a) Falsa. El número cuántico l , secundario, orbital o del momento angular, se encuentra relacionado con la forma del orbital que ocupa el electrón, con el valor de su momento angular y con la energía del orbital.

b) Falsa. La configuración electrónica fundamental de un átomo es aquella en la que los electrones se colocan, uno a uno, en los orbitales disponibles en orden creciente de energía. Luego, como detrás del orbital $2s$ viene en orden creciente de energía el $2p$, la configuración propuesta no es que corresponda a un estado excitado, sino que es imposible que exista.

c) Falsa. La energía de ionización es una propiedad periódica que crece con la atracción núcleo-último electrón de la capa de valencia de los átomos. Al bajar en un grupo, el electrón que se gana se va situando en un orbital cada vez más alejado del núcleo, lo que provoca una disminución de la fuerza atractiva núcleo-último electrón, y ello exige una menor cantidad de energía para arrancarlo, es decir, se produce un descenso en la energía de ionización.

d) Falsa. La polaridad de una molécula viene dada por el valor de su momento dipolar resultante. Si dicho valor es positivo la molécula es polar, pero como dicho valor se obtiene al sumar vectorialmente sus momentos dipolares de enlaces, su forma geométrica determina si la molécula es o no polar. Así, por ejemplo, las moléculas CO_2 , de geometría lineal, y CCl_4 , de geometría tetraédrica, a pesar de poseer enlaces polares, son apolares.

CUESTIÓN 2.- a) Indica y explica, de forma razonada, si las siguientes especies son ácidos, bases o ácidos y bases según la teoría de Brønsted-Lowry. Escribe los correspondientes equilibrios ácido-base en disolución acuosa, y señala los correspondientes pares conjugados ácido-base:

- Amoníaco (trihidruro de nitrógeno); a2) bromuro de hidrógeno; a3) HCO_3^- .
- Indica, razonando la respuesta, el carácter ácido, básico o neutro de las disoluciones acuosas de las siguientes sales:
b1) Cloruro de magnesio; b2) NH_4NO_3 .

Solución:

a) Según esta teoría, ácido es toda especie química capaz de ceder un protón a otra, y base la especie química capaz de aceptar un protón de otra.

Un análisis de las disoluciones de las sustancias propuestas indicará si son ácidos, bases o ácidos y bases.

a1) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$. Se observa que la molécula de amoníaco recibe un protón del agua para producir el catión amonio, por lo que, según la definición dada anteriormente, es una base.

a2) $HBr + H_2O \rightleftharpoons Br^- + H_3O^+$. Aquí es el bromuro de hidrógeno el que cede un protón a la molécula de agua, lo que, según la definición anterior es el comportamiento de un ácido.

a3) El anión hidrogenocarbonato puede actuar en disolución de dos formas diferentes:

cediendo el protón que tiene al agua, $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+$, portándose como ácido, o aceptando un protón del agua, $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$, comportándose como base. Luego, el anión hidrogenocarbonato puede ser un ácido o una base.

b) Las sales se encuentran en disolución totalmente ionizada, pudiendo ocurrir que sus iones sufran o no hidrólisis. Si ninguno de los dos, ácido y base conjugados extremadamente débiles de su base o ácido muy fuertes, se hidrolizan, la disolución es neutra, $pH = 7$.

Si sólo uno de ellos se hidroliza, ácido o base conjugada de relativa fuerza, la disolución puede ser ácida o básica, es decir, $\text{pH} < 7$ o $\text{pH} > 7$.

Si ambos iones se hidrolizan, ácido y base conjugados de relativa fuerza, la disolución será ácida o básica según sea el valor de su K_a y K_b . Si $K_a > K_b$, la disolución será ácida, $\text{pH} < 7$; si $K_a = K_b$, la disolución será neutra, $\text{pH} = 7$; si $K_a < K_b$, la disolución será básica, $\text{pH} > 7$.

b1) La sal MgCl_2 está formada por los cationes Mg^{2+} y Cl^- , ácido y base conjugados muy débiles de la base $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y el ácido HCl muy fuertes, por lo que no sufren hidrólisis y la disolución es neutra, $\text{pH} = 7$.

b2) NH_4NO_3 es una sal procedente de una base débil, NH_3 , y un ácido muy fuerte, HNO_3 , por lo que, sólo el catión amonio, NH_4^+ , ácido conjugado relativamente fuerte, es el que se hidroliza según la ecuación: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$, produciendo un incremento de la concentración de iones oxonios, protones hidratados, por lo que la disolución es ácida, $\text{pH} < 7$.

PROBLEMA 5.- Ajusta por el método del ión-electrón, la siguiente reacción:



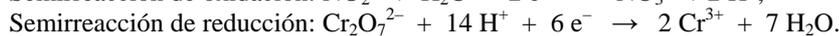
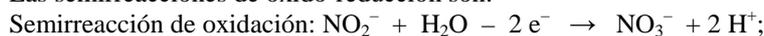
a) ¿Cuál es la especie oxidante y cuál es la reductora? ¿Qué especie se oxida y cuál se reduce?

b) Escribe las semirreacciones de oxidación y reducción, así como la reacción global.

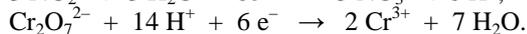
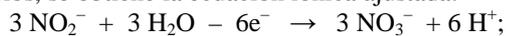
c) Nombra los compuestos que participan en la reacción anterior.

Solución:

Las semirreacciones de oxido-reducción son:



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3 para igualar los electrones y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



$$3\text{NO}_2^- + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ \rightarrow 3\text{NO}_3^- + 2\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O},$$
 y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular y ajustando por tanteo el KClO_4 , queda esta ajustada.



a) La especie oxidante es la que provoca la oxidación de otra, el dicromato de potasio, y la especie reductora es la que provoca la reducción de otra, el nitrito de potasio.

Se oxida el nitrito de potasio y se reduce el dicromato de potasio.

b) Las semirreacciones y reacción global se encuentran escritas en el proceso de ajuste de la reacción.

c) Los compuestos que participan son: nitrito de potasio, dicromato de potasio, ácido perclórico, clorato de cromo (III), nitrato de potasio, perclorato de potasio y agua.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- El dióxido de nitrógeno es uno de los gases que contribuyen a la formación de lluvia ácida, obteniéndose a partir de la reacción: $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g}) \Delta\text{H} < 0$.

Explica razonadamente, tres formas distintas de actuar sobre dicho equilibrio que reduzcan la formación del dióxido de nitrógeno.

Solución:

La reducción de la formación del dióxido de nitrógeno se produce:

1º.- Aumentando el volumen del reactor. De esta forma se disminuye la concentración molar de los gases y, por ello, el número de moléculas por unidad de volumen. Ante esta perturbación, el sistema responde descomponiendo moléculas de dióxido de nitrógeno, para formar moléculas de monóxido de nitrógeno y oxígeno, con el fin de aumentar el número de moléculas por unidad de volumen y restablecer

el equilibrio alterado. Es decir, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, hacia donde aparece un mayor número de moles, disminuyendo la formación de NO_2

2º.- Por ser una reacción exotérmica, si se suministra calor al sistema, se aumenta la temperatura, éste tiende a absorber el calor añadido realizando la reacción endotérmica, es decir, desplazando el equilibrio hacia la izquierda, disminuyendo la formación de NO_2 .

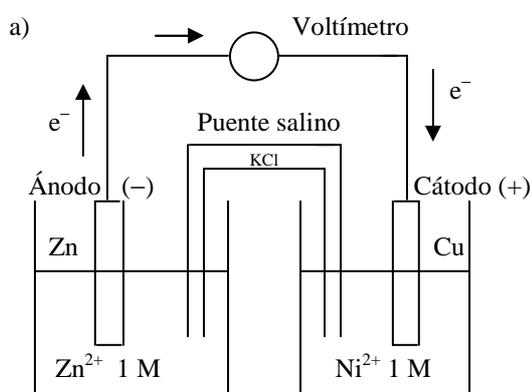
3º.- Si se disminuye la concentración de cualquiera de los reactivos, el sistema responde descomponiendo moléculas de NO_2 para reponer la sustancia retirada, es decir, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda disminuyendo la formación de NO_2 .

CUESTIÓN 2.- Si se construye una pila galvánica con los elementos (Ni^{2+}/Ni) y (Zn^{2+}/Zn):

- Realiza un esquema de la misma, señalando cuál es el cátodo y cuál es el ánodo.
- Escribe las reacciones que tienen lugar en cada uno de los electrodos y la reacción global.
- Calcula la f.e.m. estándar de la pila.

DATOS: $E^\circ (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

Solución:



b) En el ánodo tiene lugar la siguiente semirreacción de oxidación: $\text{Zn} + 2 e^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$.

En el cátodo la semirreacción de reducción es: $\text{Ni}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Ni}$.

Sumando las semirreacciones, son iguales los electrones intercambiados, se obtiene la reacción iónica global: $\text{Zn} + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Ni}$.

c) La fuerza electromotriz de la pila se obtiene de la expresión: $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$, y si se sustituyen valores y se opera sale el resultado: $E^\circ_{\text{pila}} = -0,25 \text{ V} - (-0,76) \text{ V} = 0,51 \text{ V}$.

PROBLEMA 3.- Si cuando se forma un gramo de metanol, CH_3OH , se desprenden 7,46 kJ. Calcula:

- ¿Cuál será el valor de su entalpía de formación?
- ¿Cuál será la entalpía estándar de combustión del metanol utilizando la ley de Hess?

DATOS: $A_r (\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r (\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r (\text{O}) = 16 \text{ u}$; $\Delta H^\circ_f (\text{CO}_2) (\text{g}) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O}) (\text{l}) = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

a) Multiplicando la masa de 1 g de metanol por el factor de conversión gramo-mol y por la relación kJ-mol, se obtiene el valor de la entalpía de formación del metanol.

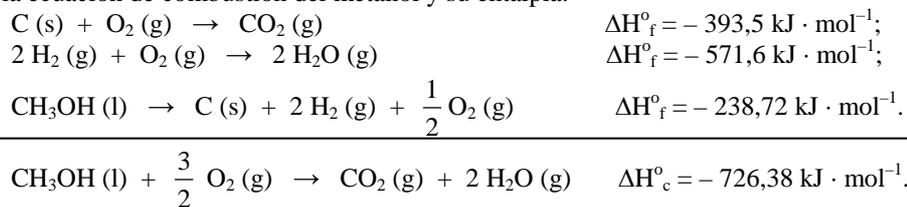
$$1 \text{ g } \text{CH}_3\text{OH} \cdot \frac{-7,46 \text{ kJ}}{1 \text{ g } \text{CH}_3\text{OH}} \cdot \frac{32 \text{ g } \text{CH}_3\text{OH}}{1 \text{ mol } \text{CH}_3\text{OH}} = -238,72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b) Las ecuaciones de combustión del carbono, hidrógeno y metanol, con sus entalpías, son:





Invirtiendo la reacción de combustión del metanol (cambiando el signo a su entalpía) y sumando las tres ecuaciones, después de multiplicar por 2 la de combustión del hidrógeno junto a su entalpía, se obtiene la ecuación de combustión del metanol y su entalpía:



Resultado: a) $\Delta H_f^\circ = -238,72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $\Delta H_c^\circ = -526,38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.