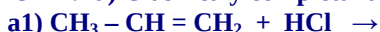


PROPUESTA I

CUESTIÓN 1.- a) Clasifica y completa las siguientes reacciones orgánicas:

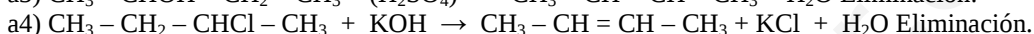
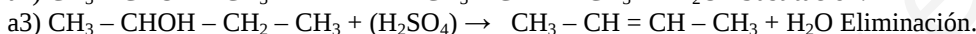
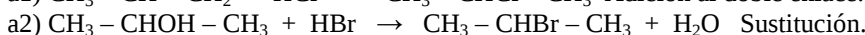
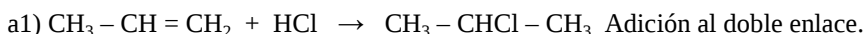


b) Formula y nombra:

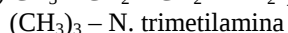
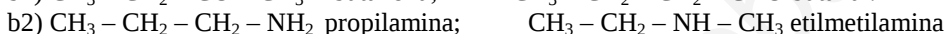
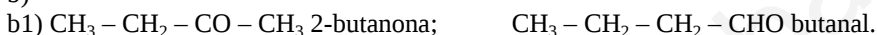
b1) Dos isómeros de función de fórmula $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

b2) Tres aminas de fórmula $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$.

Solución:



b)



CUESTIÓN 4.- Ajusta por el método del ión-electrón, la siguiente reacción:



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

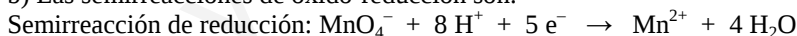
b) Escribe las semirreacciones de oxidación y reducción, así como la reacción global.

Solución:

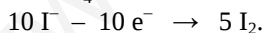
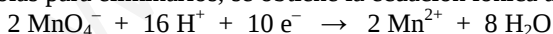
a) La especie oxidante es la que oxida a otra especie, la que se reduce al ganar electrones, el KMnO_4 , mientras que la especie reductora es la que reduce a otra especie, la que se oxida al ceder electrones, el KI

Como se ha dicho en el párrafo anterior, la especie que se oxida es el KI y la que se reduce el KMnO_4 .

b) Las semirreacciones de oxido-reducción son:



Multiplicando las semirreacciones por 2 y por 5 para igualar los electrones intercambiados, y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



$2 \text{MnO}_4^- + 10 \text{I}^- + 16 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{I}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$, y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, teniendo presente que los 16H^+ corresponden a $8 \text{H}_2\text{SO}_4$, resulta la ecuación molecular ajustada: $10 \text{KI} + 2 \text{KMnO}_4 + 8 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 6 \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{MnSO}_4 + 5 \text{I}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$

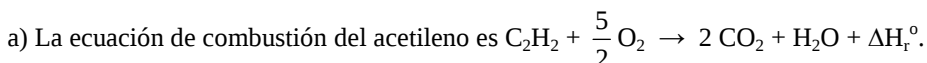
PROBLEMA 5.- El etino o acetileno es un gas en cuya combustión se producen llamas que alcanzan una temperatura elevada. Si cuando se quema un gramo de acetileno, C_2H_2 , se desprenden 50 kJ.

a) ¿Cuál será el valor de su entalpía de combustión?

b) Calcula la entalpía estándar de formación del acetileno, utilizando la ley de Hess.

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

Solución:



Si cuando se quema un gramo de acetileno se desprenden 50 kJ, multiplicando estos $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ por la relación masa molar C_2H_2 -mol C_2H_2 , se obtiene el valor de la entalpía de formación de combustión del acetileno: $50 \frac{\text{kJ}}{1 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_2} \cdot \frac{26 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_2}{1 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_2} = 1.300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. A este valor se le asigna el signo menos por ser energía desprendida, es decir, $\Delta H_r^\circ = -1.300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b) La expresión $\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}$, permite obtener la entalpía de combustión del acetileno o etino, por lo que desarrollándola, despejando la entalpía de formación del etino, sustituyendo valores y operando, sale el valor que se busca:

$$\Delta H_r^\circ = 2 \cdot \Delta H_f^\circ \text{ CO}_2 + \Delta H_f^\circ \text{ H}_2\text{O} - \Delta H_f^\circ \text{ C}_2\text{H}_2 \Rightarrow \Delta H_f^\circ \text{ C}_2\text{H}_2 = 2 \cdot \Delta H_f^\circ \text{ CO}_2 + \Delta H_f^\circ \text{ H}_2\text{O} - \Delta H_r^\circ \Rightarrow 2 \cdot (-393,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-285,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-1.300) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 226,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ = -1.300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $\Delta H_f^\circ \text{ C}_2\text{H}_2 = 226,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

PROPUESTA II

CUESTIÓN 1.- a) Define los siguientes conceptos:

a1) Orbital; a2) ácido según la teoría de Brönsted y Lowry; a3) entropía; a4) potencial de ionización.

b) Establece, justificando la respuesta, cuáles de las siguientes sustancias tiene carácter anfótero.

b1) HCO_3^- ; b2) HS^- ; b3) ácido clorhídrico; b4) hidróxido de calcio.

Solución:

a) a1) Orbital es la región del espacio alrededor del núcleo, donde existe la mayor probabilidad de encontrar el electrón con un estado energético determinado.

a2) Ácido es toda especie química capaz de ceder un protón a otra sustancia.

a3) Entropía es una función de estado que mide el grado de desorden molecular de un sistema.

a4) Es la cantidad de energía que hay que aportar a un átomo gaseoso y en su estado electrónico fundamental, para arrancarle un electrón de su capa de valencia y convertirlo en un catión monopositivo, también gaseoso y en su estado electrónico fundamental.

b) b1) El ión hidrogenocarbonato, HCO_3^- es una sustancia anfótera por poder ceder un protón y actuar como ácido, y aceptar un protón actuando como base. En el primer caso, actuando como ácido se transforma en el anión carbonato, y en el segundo, actuando como base se transforma en el ácido carbónico.

b2) El anión hidrogenosulfuro es también una sustancia anfótera, pues puede actuar como ácido cediendo un protón y convertirse en el anión sulfuro, o aceptar un protón y transformarse en el ácido sulfhídrico.

b3) El ácido clorhídrico, HCl, con un solo protón en su molécula, jamás puede actuar como una sustancia anfótera, pues sólo puede ceder un protón y actuar como ácido.

b4) El hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, tampoco puede actuar nunca como una sustancia anfótera, ya que esta cualidad sólo corresponde a los ácidos poliprotónicos, y el hidróxido de calcio es una base.

CUESTIÓN 2.- Razona en qué situaciones podrían ser espontáneos los procesos cuyas variaciones de entalpía y entropía son:

a) $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$; b) $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$; c) $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$; d) $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$.

Solución:

Un proceso es espontáneo cuando su variación de energía libre de Gibbs es negativa, es decir, $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$.

a) En este supuesto en el que la variación de entalpía es positiva y también lo es la variación de entropía, sólo a altas temperaturas puede ser el proceso espontáneo, pues con esta condición el valor del producto $T \cdot \Delta S$ es superior al de ΔH y, por tanto, la diferencia $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$.

- b) Si las variaciones de entalpía y entropía son menores que cero, negativas, el proceso será espontáneo sólo y únicamente a bajas temperaturas, pues en estas condiciones, al ser el valor absoluto del producto $T \cdot \Delta S$ menor que el de ΔH , se cumple que $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$.
- c) Cuando la variación de entalpía es negativa y la de entropía positiva, el proceso es siempre espontáneo sea cual sea la temperatura, pues siempre que a una cantidad negativa se le reste otra también negativa, el resultado es siempre otra cantidad negativa, es decir, siempre se cumple $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$.
- d) En este último caso en que la variación de entalpía es positiva y la de entropía negativa, el proceso nunca será espontáneo, sea cual sea la temperatura, debido a que si a una cantidad positiva se le suma otra, el resultado es siempre positivo y, por ello, $\Delta H - T \cdot \Delta S > 0$.

PROBLEMA 5.- Calcula la masa de níquel depositada sobre el cátodo y el volumen de cloro (medido en condiciones normales) que se desprende en el ánodo en una electrólisis de NiCl_2 cuando pasa una corriente de 0,1 amperios durante 20 horas.

Datos: $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $A_r(\text{Ni}) = 58,7 \text{ u}$; $1 \text{ F} = 96.500 \text{ C} \cdot \text{eq}^{-1}$.

Solución:

Las semirreacciones anódica y catódica que tienen lugar en la cuba son:

Semirreacción catódica, reducción del Ni^{2+} : $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$;

Semirreacción anódica, oxidación del Cl^- : $2 \text{Cl}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$.

Aplicando en cada electrodo la expresión correspondiente a la ley de Faraday, se obtiene la masa de cada sustancia depositada y desprendida en cada electrodo.

$$\text{Para el depósito de níquel se tiene: } m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot 96500} = \frac{58,7 \text{ g} \cdot 0,1 \text{ A} \cdot 72.000 \text{ s}}{2 \cdot 96500 \text{ C}} = 2,18 \text{ g de Ni.}$$

Aplicando la misma expresión para la oxidación del cloruro, se tiene:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot 96500} = \frac{71 \text{ g} \cdot 0,1 \text{ A} \cdot 72.000 \text{ s}}{2 \cdot 96500 \text{ C}} = 2,65 \text{ g de Cl}_2, \text{ que convertidos en moles, despenando}$$

el volumen en la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo valores y operando se obtiene el volumen que ocupa el gas desprendido en el ánodo.

$$\text{Los moles de cloro desprendidos son: } n(\text{Cl}_2) = 2,65 \text{ g Cl}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{71 \text{ g Cl}_2} = 0,037 \text{ moles, a los que}$$

corresponde el volumen:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,037 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 0,83 \text{ L.}$$

Resultado: a) 2,18 g Ni; b) 0,83 L de Cl_2 .