

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- El cinc en polvo reacciona con ácido nítrico dando nitratos de cinc (II) y de amonio.

- a) Ajusta la reacción por el método del ión-electrón.
- b) Calcula el volumen de ácido nítrico de riqueza del 40 % en peso y densidad 1,25 g/cm³ necesarios para la disolución de 10 g de cinc.

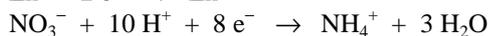
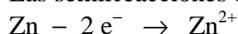
DATOS: A_r(Zn) = 65,4 u; A_r(N) = 14 u; A_r(H) = 1 u; A_r(O) = 16 u.

Solución:

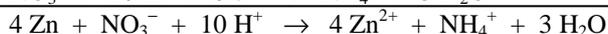
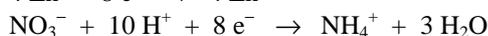
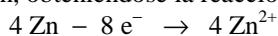
$$M(\text{HNO}_3) = 63 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$



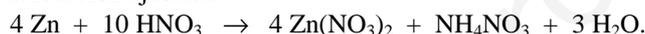
Las semirreacciones de oxido-reducción son:



Para eliminar los electrones intercambiados, se multiplica la semirreacción de oxidación por 4 y se suman, obteniéndose la reacción iónica ajustada:



y sustituyendo estos coeficientes en la ecuación molecular, teniendo presente que los 10 H⁺ corresponden a 10 HNO₃, se obtiene la reacción ajustada:



- b) Como 4 moles de Zn reaccionan con 10 moles de HNO₃, con 10 g de cinc reaccionarán:

$$10 \text{ g Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,4 \text{ g Zn}} \cdot \frac{10 \text{ moles HNO}_3}{4 \text{ moles Zn}} = 0,38 \text{ moles de HNO}_3, \text{ que han de estar contenidos en el volumen de ácido nítrico que se utiliza.}$$

La concentración molar de 1 L de la disolución que se utiliza es:

$$1,25 \frac{\text{g disolución}}{1 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{40 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3} = 7,94 \text{ M}.$$

El volumen de esta disolución que contienen 0,38 moles de HNO₃, se obtiene de la expresión de

$$\text{molaridad: } M = \frac{n \text{ (moles)}}{V \text{ (L)}} \Rightarrow V = \frac{n \text{ (moles)}}{M} = \frac{0,38 \text{ moles}}{7,94 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,0479 \text{ L} = 47,9 \text{ mL}.$$

Resultado: b) V = 47,9 mL.

CUESTIÓN 1.- Indica razonadamente qué tipo de enlace o fuerza de atracción se rompe al:

- a) Fundir bromuro de litio.
- b) Disolver bromo molecular en tetracloruro de carbono.
- c) Evaporar agua.

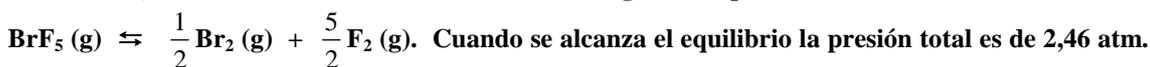
Solución:

a) El bromuro de sodio es un compuesto iónico que para fundirlo hay que vencer la energía reticular que mantiene a los iones en la red cristalina.

b) El bromo es un líquido en el que sus moléculas se unen por débiles fuerzas de Van der Waals de dispersión, que son las que hay que vencer para disolverlo en tetracloruro de carbono.

c) Las moléculas de agua se unen entre sí por puentes o enlaces de hidrógeno, de mayor energía que las fuerzas de interacción de Van der Waals, y son las que hay que vencer para evaporar agua.

PROBLEMA 3.- Una muestra de 0,1 moles de BrF_5 se introduce en un recipiente de 10 L que, una vez cerrado, se calienta a 1500 °C estableciéndose el siguiente equilibrio:

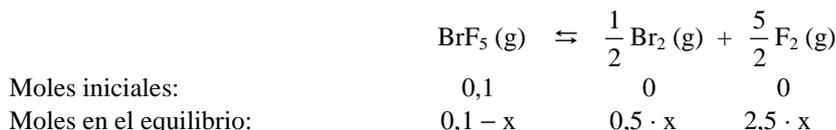


Calcula:

- El grado de disociación del BrF_5 .
- El valor de la constante de equilibrio K_c .

Solución:

a) Llamando "x" a los moles de pentafluoruro de bromo que se descompone, los moles iniciales y en el equilibrio para la descomposición son:



Los moles totales en el equilibrio son: $n = 0,1 - x + 0,5 \cdot x + 2,5 \cdot x = 0,1 + 2 \cdot x$, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales, permite obtener el valor de "x":

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \Rightarrow 0,1 + 2 \cdot x = \frac{2,46 \text{ atm} \cdot 10 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1773 \text{ K}} = 0,169 \text{ moles} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x = \frac{(0,169 - 0,1) \text{ moles}}{2} = 0,0345 \text{ moles.}$$

Los moles de cada especie en el equilibrio son: $\text{BrF}_5 = 0,0655$ moles; $\text{Br}_2 = 0,0173$ moles; $\text{F}_2 = 0,0863$ moles.

El grado de disociación, expresado en tanto por ciento, es el cociente entre el BrF_5 disociado y el inicial multiplicado por 100: $\alpha = \frac{0,0345}{0,1} \cdot 100 = 34,5 \%$.

b) Las concentraciones en el equilibrio de las tres especies son:

$$[\text{BrF}_5] = \frac{0,0655 \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 6,55 \cdot 10^{-3} \text{ M}; \quad [\text{Br}_2] = \frac{0,0173 \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 1,73 \cdot 10^{-3} \text{ M};$$

$$[\text{F}_2] = \frac{0,0863 \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 8,63 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

que sustituidas en la expresión de la constante de equilibrio K_c sale de valor:

$$K_c = \frac{[\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}} \cdot [\text{F}_2]^{\frac{5}{2}}}{[\text{BrF}_5]} = \frac{(1,73 \cdot 10^{-3})^{\frac{1}{2}} \cdot (8,63 \cdot 10^{-3})^{\frac{5}{2}}}{6,55 \cdot 10^{-3}} = 4,41 \cdot 10^{-5}.$$

Resultado: a) $\alpha = 34,5 \%$; b) $K_c = 4,41 \cdot 10^{-5}$.

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- Al quemar 60 cm³ de una mezcla de metano y etano, medidos a 0 °C y 1 atm de presión, con cantidad suficiente de oxígeno, se producen 80 cm³ de dióxido de carbono, medidos en las citadas condiciones, y agua.

- Cuál es la composición porcentual de la mezcla expresada en volumen.
- Cantidad de oxígeno, expresada en moles, necesaria para la combustión total de la mezcla.

Solución:

a) Las ecuaciones químicas correspondientes a la combustión del metano y etano son:



El volumen de CO_2 producido en la combustión de la mezcla de hidrocarburos, corresponde a la suma de los mL procedentes del metano más los mL del etano. Se determinan los moles totales de CO_2 desprendidos aplicando la ecuación de estado de los gases ideales:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 0,080 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}} = 0,00357 \text{ moles de } \text{CO}_2.$$

Llamando "x" a los moles de CO_2 procedentes de la combustión del metano, e "y" a los que procede de la combustión del etano, se obtienen los moles de metano y etano de la mezcla inicial, en función de las variables x e y, aplicando a cada uno la correspondiente relación molar deducida de su ecuación química:

$$\text{Moles de metano: } x \text{ moles } \text{CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{CH}_4}{1 \text{ mol } \text{CO}_2} = x \text{ moles } \text{CH}_4;$$

$$\text{Moles de etano: } y \text{ moles } \text{CO}_2 \cdot \frac{2 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_6}{4 \text{ mol } \text{CO}_2} = 0,5 \cdot y \text{ moles } \text{C}_2\text{H}_6.$$

Los volúmenes que corresponden a estos moles de metano y etano en las condiciones de la combustión son:

$$V_{\text{CH}_4}: P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{x \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 22,4 \cdot x \text{ L}.$$

$$V_{\text{C}_2\text{H}_6}: P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,5 \cdot y \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 11,2 \cdot y \text{ L}.$$

Estableciendo un sistema de ecuaciones entre los moles de hidrocarburos quemados, y sus volúmenes en las condiciones del problema, se calculan los valores de x e y:

$$x + y = 0,00357$$

$$22,4 \cdot x + 11,2 \cdot y = 0,06$$

Resolviendo por el método de sustitución:

$$x = 0,00357 - y \Rightarrow 22,4 \cdot (0,00357 - y) + 11,2 \cdot y = 0,06 \Rightarrow 0,08 - 11,2 \cdot y = 0,06 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 0,02 = 11,2 \cdot y \Rightarrow y = \frac{0,02}{11,2} = 0,00179 \text{ moles de } \text{C}_2\text{H}_6;$$

$$x = 0,00357 - 0,00179 = 0,00178 \text{ moles de } \text{CH}_4.$$

Los volúmenes de CH_4 y C_2H_6 son:

$$V_{\text{CH}_4} = 22,4 \cdot 0,00178 = 0,04 \text{ L}; \quad V_{\text{C}_2\text{H}_6} = 11,2 \cdot 0,00179 = 0,02 \text{ L}.$$

El tanto por ciento en volumen de cada hidrocarburo en la mezcla inicial es:

$$\text{metano: } \frac{0,04}{0,06} \cdot 100 = 66,67 \%; \quad \text{etano: } \frac{0,02}{0,06} \cdot 100 = 33,33 \%.$$

b) Los moles totales de oxígeno se hallan calculando los moles necesarios para cada combustión y sumándolos:

$$\text{para la combustión del metano: } 0,00178 \text{ moles } \text{CH}_4 \cdot \frac{2 \text{ moles } \text{O}_2}{1 \text{ mol } \text{CH}_4} = 0,00356 \text{ moles } \text{O}_2;$$

$$\text{para la combustión del etano: } 0,00179 \text{ moles } \text{C}_2\text{H}_6 \cdot \frac{7 \text{ moles } \text{O}_2}{2 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_6} = 0,00627 \text{ moles } \text{O}_2;$$

$$\text{y los moles totales de oxígeno son: } 0,00356 + 0,00627 = 0,00983 \text{ moles } \text{O}_2.$$

Resultado: a) 66,67 % de CH_4 y 33,33 % de C_2H_6 ; b) 0,00983 moles O_2 .

CUESTIÓN 1.- En el sistema periódico se encuentran en la misma columna los elementos cloro, bromo y yodo colocados en orden creciente de su número atómico. Si el número atómico del cloro es 17:

- Escribe la configuración electrónica de los tres elementos.
- Define el potencial de ionización de un elemento químico y asigna a cada uno de los tres elementos el potencial de ionización que pueda corresponderle de entre los siguientes: 10,4; 11,8 y 13,1 eV.
- Define que es afinidad electrónica y ordena los tres elementos de menor a mayor afinidad electrónica.

Solución:

a) Por pertenecer al mismo grupo, los tres elementos citados han de tener la misma configuración electrónica externa, diferenciándose cada uno del anterior en poseer 18 electrones más en la corteza, y 18 protones más en el núcleo. Las configuraciones electrónicas son:

Cl (Z = 17): $\rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$; Br (Z = 35): $\rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$;
I (Z = 53): $\rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$.

b) 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 monopositivo, gaseoso y en su estado electrónico fundamental.

El potencial de ionización disminuye al descender en un grupo, pues, aunque aumenta la carga nuclear, el electrón a arrancar se sitúa en niveles cada vez más alejados del núcleo, por lo que la fuerza atractiva núcleo-electrón a arrancar se va haciendo cada vez menor, disminuyendo la energía necesaria para el proceso, por lo que, al cloro corresponden el mayor valor y al yodo el menor, es decir: Cl – 13,1 eV; Br – 11,8 eV y I – 10,4 eV.

c) Afinidad electrónica es la energía desprendida cuando un átomo neutro, gaseoso y en estado electrónico fundamental, gana un electrón y se transforma en un anión mononegativo gaseoso y en su estado electrónico fundamental.

El grupo de los halógenos es el que presenta una mayor tendencia para captar un electrón y adquirir configuración electrónica estable de gas noble, por lo que son los elementos de mayor afinidad electrónica, la cuál, por la misma razón que en el apartado b), disminuye al bajar en el grupo, siendo el orden de menor a mayor afinidad electrónica: I < Br < Cl.

CUESTIÓN 2.- Contesta de un modo razonado a las siguientes preguntas:

- ¿Qué valores tienen que tener las magnitudes termodinámicas para que una reacción sea espontánea?**
- ¿Podría lograrse mediante calentamiento que una reacción no espontánea a 25 °C fuese espontánea a temperatura más alta?**

Solución:

a) Para cualquier temperatura, la variación de entalpía ha de ser negativa, y la variación de entropía positiva, pues de este modo, $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$, ya que si a una cantidad negativa se le resta otra cantidad, el resultado es siempre un valor negativo y, por ello, la reacción es espontánea.

b) Cuando la variación de entalpía y entropía son positivas, la variación de energía libre $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S > 0$ a temperaturas bajas, pues el producto $T \cdot \Delta S$ es menor que ΔH , y la diferencia entre ellas siempre es positiva, por lo que la reacción no es espontánea a bajas temperaturas.

Por el contrario, a temperaturas altas (calentando la reacción), el producto $T \cdot \Delta S$ es mayor que ΔH , y la diferencia, $\Delta H - T \cdot \Delta S$, es negativa, siendo la reacción espontánea en estas condiciones.