CUESTIÓN 1.- Dados los siguientes elementos: F, P, Cl y Na.

a) Indica su posición (período y grupo) en el sistema periódico.
b) Determina sus números atómicos y escribe sus configuraciones electrónicas.
c) Ordena razonadamente los elementos de menor a mayor radio atómico.
d) Ordena razonadamente los elementos en función de su primera energía de ionización.

Solución:

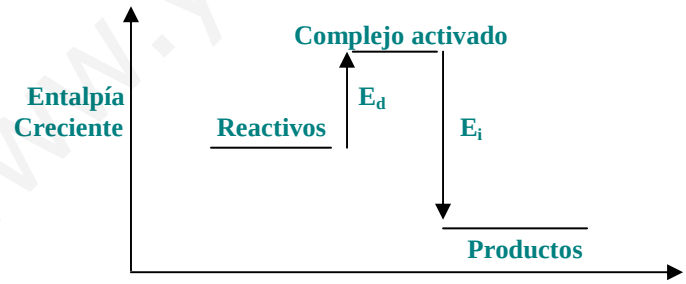
a) El flúor, F, se encuentra situado en el período 2 (**n** = 2), grupo 17 (12 + 5 electrones 2p).
El fósforo, P, aparece en la tabla periódica en el período 3 (**n** = 3), grupo 15 (12 + 3 e^- 3p).
El cloro, Cl, se sitúa en el período 3 (**n** = 3), grupo 17 (12 + 5 electrones 2p).
El sodio, Na, está ubicado en el período 3 (**n** = 3), grupo 1 (1 electrón en 3s).

b) De su situación en el sistema periódico se deduce que los números atómicos de los elementos son: F (Z = 9); P (Z = 15); Cl (Z = 17) y Na (Z = 11).
Las configuraciones electrónicas de estos elementos son:
F (Z = 9): $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$; P (Z = 15): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$; Cl (Z = 17): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$.
Na (Z = 11): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$.

c) El radio atómico es una propiedad periódica que disminuye al avanzar en un período. Ello se debe a que al ir aumentando la carga nuclear y situándose el electrón que se incorpora en el mismo nivel energético, aumenta la fuerza atractiva núcleo-electrón y se produce una contracción del volumen del átomo. En los grupos aumenta al ir bajando en ellos pues, aunque aumenta la carga nuclear, el electrón se ubica en niveles cada vez más alejados del núcleo y la fuerza atractiva núcleo-electrón disminuye, produciéndose una dilatación del volumen del átomo.
Luego, el orden creciente de los radios atómicos es: F < Cl < P < Na.

d) La energía de ionización, energía que hay que suministrar a un átomo gaseoso, neutro y en su estado electrónico fundamental, para arrancarle un electrón y convertirlo en un catión monopositivo, gaseoso y en estado electrónico fundamental. Es una propiedad periódica que aumenta al avanzar en un período (al aumentar la carga nuclear y situarse el electrón en el mismo nivel energético, aumenta la fuerza atractiva núcleo-electrón y éste queda más fuertemente retenido en el átomo), y disminuye al descender en un grupo (aunque aumenta la carga nuclear, el electrón se ubica en niveles cada vez más alejados del núcleo y la fuerza atractiva núcleo-electrón disminuye, siendo éste muy débilmente retenido en el átomo).
El orden creciente del primer potencial de ionización es: Na < P < Cl < F.

CUESTIÓN 2.- En una reacción química del tipo 3 A (g) → A_3 (g) disminuye el desorden del sistema. El diagrama entálpico del proceso se representa en el esquema:



a) ¿Qué signo tiene la variación de entropía de la reacción?
b) Indica razonadamente si el proceso indicado puede ser espontáneo a temperaturas altas o bajas.
c) ¿Qué signo debería tener ΔH de la reacción para que ésta no fuera espontánea a ninguna temperatura?

Solución:

a) Al producirse un aumento del orden, se pasa en el proceso de tres moles de una especie en estado gaseoso a sólo un mol de otra, la variación de entropía del sistema tiene signo negativo.

www.yoquieroaprobar.es

b) Considerando la formación del complejo activado, ver diagrama, la variación de entalpía del proceso se determina restando a la energía de activación directa la energía de activación inversa, es decir, $\Delta H = E_d - E_i$, siendo la reacción exotérmica si $\Delta H < 0$ (se desprende energía) y endotérmica si $\Delta H > 0$, (hay que comunicar energía), y como del diagrama se deduce que E_i es mayor que E_d, la variación de entalpía del proceso, $\Delta H < 0$.

Luego, si $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, para que $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$, el término ΔH ha de ser, en valor absoluto, mayor que el valor absoluto del término $T \cdot \Delta S$, lo cual sólo se cumple para temperaturas bajas.

c) Para que la reacción no sea espontánea, ha de cumplirse que $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S > 0$, y como por ser $\Delta S < 0$ el término $T \cdot \Delta S$ es negativo, para que se cumpla la desigualdad anterior, a cualquier temperatura, es decir, para que $\Delta G > 0$, el término ΔH ha de ser positivo, pues si a una cantidad positiva se le suma otra siempre se obtiene un valor positivo.

CUESTIÓN 3.- La velocidad de la reacción A + 2 B → C en fase gaseosa sólo depende de la temperatura y de la concentración de A, de tal manera que si se duplica la concentración de A la velocidad de reacción también se duplica.

a) Justifica para qué reactivo cambia más deprisa la concentración.
b) Indica los órdenes parciales respecto de A y B y escribe la ecuación cinética.
c) Indica las unidades de la velocidad de reacción y de la constante cinética.
d) Justifica cómo afecta a la velocidad de reacción una disminución de volumen a temperatura constante.

Solución:

a) Puesto que de la estequiometría de la reacción se desprende, que por cada mol de A que reacciona se consumen 2 moles de B, para éste reactivo se produce un cambio de concentración más rápido.

b) Si la velocidad de reacción sólo depende de la concentración del reactivo A, aparte de también depender de la temperatura, y se duplica su valor al duplicar la concentración de A, el orden de reacción respecto a éste reactivo es 1. La ecuación cinética de la reacción es: $v = k \cdot [A]$.

Por no depender la velocidad de reacción de la concentración de B, el orden de reacción respecto a este reactivo es cero. La ecuación cinética de la reacción es: $v = k \cdot [B]^0$.

c) Las unidades de la velocidad de reacción son moles $\cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$.

Despejando de la ecuación cinética la constante de velocidad, sustituyendo las variables que se conocen por sus unidades y operando, se obtienen las unidades de dicha constante:

$$k = \frac{v}{[A]} = \frac{\cancel{moles \cdot L^{-1}} \cdot s^{-1}}{\cancel{moles \cdot L^{-1}}} = s^{-1}.$$

d) Si la temperatura se mantiene constante, la velocidad de reacción depende únicamente de la concentración de A, y como al disminuir el volumen se produce un aumento de la concentración de este reactivo, la velocidad de la reacción experimenta un aumento de valor.

CUESTIÓN 4.- En una disolución en medio ácido, el ión MnO_4^- oxida al H_2O_2, obteniéndose Mn^{2+}, O_2 y H_2O.

a) Nombra todos los reactivos y productos de la reacción, indicando los estados de oxidación del oxígeno y del manganeso en cada uno de ellos.
b) Escribe y ajusta las semirreacciones de oxidación y reducción en medio ácido.
c) Ajusta la reacción global.
d) Justifica, en función de los potenciales dados, si la reacción es espontánea o no en condiciones estándar.

DATOS: E^o (MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51 V; E^o (O_2/H_2O_2) = 0,70 V.

Solución:

a) La reacción iónica sin ajustar es: $MnO_4^- + H_2O_2 + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + O_2 + H_2O$.
MnO_4^-: ión permanganato; H_2O_2: agua oxigenada; H^+: protón; Mn^{2+}: ión manganeso (II)
O_2: oxígeno molecular; H_2O: agua.

www.yoquieroaprobar.es

Los estados de oxidación del manganeso y oxígeno en los distintos compuestos son:
MnO_4^-: Mn = 7; O = – 2; H_2O_2: O = – 1; H_2O: O = – 2; O_2 = 0; Mn^{2+}: Mn = 2

b) Semirreacción de oxidación: $H_2O_2 - 2\,e^- \rightarrow O_2 + 2\,H^+$
Semirreacción de reducción: $MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$

c) Se ajusta la reacción global multiplicando la semirreacción de reducción por 2, la de oxidación por 5 y sumándolas para eliminar los electrones intercambiados:

$$5\,H_2O_2 - 10\,e^- \rightarrow 5\,O_2 + 10\,H^+,$$
$$2\,MnO_4^- + 16\,H^+ + 10\,e^- \rightarrow 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O$$
$$2\,MnO_4^{-1} + 5\,H_2O_2 + 6\,H^+ \rightarrow 2\,Mn^{2+} + 5\,O_2 + 8\,H_2O.$$

d) Para que la reacción sea espontánea, $\Delta G < 0$, a de cumplirse que el potencial estándar de la reacción sea mayor que cero, $E^o > 0$.

El potencial estándar de la reacción se determina restando al potencial estándar de reducción el de oxidación: $E^o = E^o\,(MnO_4^-/Mn^{2+}) - E^o\,(O_2/H_2O_2) = 1{,}51\text{ V} - 0{,}70\text{ V} = 0{,}81\text{ V}$, que por ser mayor que cero pone de manifiesto que la reacción es espontánea.

OPCIÓN A

PROBLEMA 2.- La electrólisis de una disolución acuosa de sulfato de cobre (II) se efectúa según la reacción iónica neta siguiente: $2\,Cu^{2+}\,(aq) + 2\,H_2O\,(l) \rightarrow 2\,Cu\,(s) + O_2\,(g) + 4\,H^+\,(ac)$.
Calcula:

a) La cantidad (en gramos) que se necesita consumir de sulfato de cobre (II) para obtener 4,1 moles de O_2.
b) ¿Cuántos litros de O_2 se han producido en el apartado anterior a 25 ºC y 1 atm de presión?
c) ¿Cuánto tiempo es necesario (en minutos) para que se depositen 2,9 g de cobre con una intensidad de corriente de 1,8 A?

DATOS: $R = 0{,}082\text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $1\text{ F} = 96485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$; $A_r\,(Cu) = 63{,}5$ u; $A_r\,(S) = 32$ u; $A_r\,(O) = 16$ u.

Solución:

$M\,(CuSO_4) = 159{,}5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) De la estequiometría de la reacción se deduce que por cada mol de O_2 que se obtiene se gastan 2 moles de iones Cu^2, por lo que para obtener 4,1 moles de O_2 se consumen $2\cdot 4{,}1 = 8{,}2$ moles de Cu^{2+}.

Por estar la sal $CuSO_4$ totalmente disociada, los moles de sal que hay que utilizar en el proceso son 8,2 moles, a los que corresponde una masa: $8{,}2\,\cancel{\text{moles CuSO}_4}\cdot 159{,}5\dfrac{g\ CuSO_4}{\cancel{mol\ CuSO_4}} = 1307{,}9\text{ g CuSO}_4$.

b) El volumen que ocupa el oxígeno molecular obtenido en el apartado anterior es:

$$P\cdot V = n\cdot R\cdot T \Rightarrow V = \frac{n\cdot R\cdot T}{P} = \frac{4{,}1\,\cancel{moles}\cdot 0{,}082\,\cancel{atm}\cdot L\,\cancel{mol^{-1}\cdot K^{-1}}\cdot 298\,\cancel{K}}{1\,\cancel{atm}} = 100{,}19\text{ L}.$$

c) A partir de la correspondiente ecuación de Faraday, despejando el tiempo, sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando, se obtiene el tiempo que se necesita para depositar los gramos de cobre pedidos:

$$a = \frac{M(Cu)\cdot I\cdot t}{z\cdot F} \Rightarrow t = \frac{a\cdot z\cdot F}{M(Cu)\cdot I} = \frac{2{,}9\,\cancel{g}\cdot 2\cdot 96485\,\cancel{A}\cdot s\,\cancel{mol^{-1}}}{63{,}5\,\cancel{g\cdot mol^{-1}}\cdot 1{,}8\,\cancel{A}} = 4896\,\cancel{s}\cdot\frac{1\text{ min}}{60\,\cancel{s}} = 81{,}6\text{ min}.$$

Resultado: 1.307,9 g $CuSO_4$; b) V = 100,19 L O_2; c) t = 81,6 minutos.

www.yoquieroaprobar.es

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- A temperatura elevada, un mol de etano se mezcla con un mol de vapor de ácido nítrico, que reaccionan para formar nitroetano ($CH_3CH_2NO_2$) gas y vapor de agua. A esa temperatura, la constante de equilibrio de dicha reacción es K_c = 0,050.

a) Formula la reacción que tiene lugar.
b) Calcula la masa de nitroetano que se forma.
c) Calcula la entalpía molar estándar de la reacción.
d) Determina el calor que se desprende o absorbe hasta alcanzar el equilibrio.

DATOS: A_r (C) = 12 u; A_r (H) = 1 u; A_r (O) = 16 u; A_r (N) = 12 u.

	Etano (g)	Ác. Nítrico (g)	Nitroetano (g)	Agua (g)
ΔH_f^o (kJ · mol^{-1})	– 124,6	– 164,5	– 236,2	– 285,8

Solución:

M ($CH_3 – CH_2NO_2$) = 75 g · mol^{-1}.

a) La reacción que se produce es: $CH_3 – CH_3 + HNO_3 \leftrightarrows CH_3 – CH_2NO_2 + H_2O$.

b) Si un mol de etano reacciona con un mol de ácido nítrico y se produce un mol de nitroetano, según la estequiometría de la ecuación, llamando x a los moles de etano y ácido nítrico que reaccionan, se formarán x moles de nitroetano y agua, es decir, los moles de cada especie en el equilibrio son:

	$CH_3 – CH_3$	+ HNO_3	$\leftrightarrows$ $CH_3 – CH_2NO_2$	+ H_2O
Moles en el equilibrio:	1 – x	1 – x	x	x

Llevando las concentraciones de las especies a la constante de equilibrio, operando y resolviendo la ecuación de segundo grado que resulta, se da el valor de x:

$$K_c = \frac{[CH\ \ CH_2NO_2]\cdot[H_2O]}{[CH_3CH_3]\cdot[HNO_3]} \Rightarrow 0{,}05 = \frac{x^2}{(1-x)^2} \Rightarrow 0{,}95\cdot x^2 + 0{,}1\cdot x - 0{,}05 = 0$$

La única solución válida de la ecuación es x = 0,184 moles de $CH_3 – CH_2NO_2$, cuya masa es:

$$0{,}184\ \cancel{\text{moles } CH_3 – CH_2NO_2} \cdot \frac{75\ g\ CH_3CH_2NO_2}{1\ \cancel{mol\ CH_3CH_2NO_2}} = 13{,}8 \text{ g } CH_3 – CH_2NO_2.$$

c) La entalpía molar estándar de la reacción se obtiene de la expresión:

$$\Delta H_r^o = \sum a\cdot\Delta H_{f\ productos}^o - \sum b\cdot\Delta H_{f\ reactivos}^o \Rightarrow$$

$\Delta H_r^o = \Delta H_f^o$ ($CH_3 – CH_2NO_2$) + ΔH_f^o (H_2O) – ΔH_f^o ($CH_3 – CH_3$) – ΔH_f^o (HNO_3) ⇒

ΔH_r^o = [– 236,2 – 285,8 – (–124,6 – 164,5)] kJ · mol^{-1} = – 232,9 kJ · mol^{-1}.

d) El calor que se desprende en el proceso se obtiene multiplicando los moles de nitroetano que se ha producido por la entalpía de reacción: Q = n · ΔH_r^o = 0,184 ~~moles~~ · 232,9 kJ · ~~mol~~$^{-1}$ = 42,85 kJ.

Resultado: b) 13,8 g $C_2H_5NO_2$; c) Q = 42,85 kJ.

www.yoquieroaprobar.es