

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Se hacen reaccionar 30 g de cinc metálico del 75 % de pureza con ácido clorhídrico, recogiendo el hidrógeno desprendido en la reacción en un recipiente sobre agua. Calcula:

- El número de litros de hidrógeno obtenidos, medidos a 750 mm Hg y 20 °C.
- El volumen de una disolución 5 M de ácido clorhídrico necesario para hacer reaccionar todo el cinc.

DATOS: $A_r(\text{Zn}) = 65,4 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $P_v \text{ H}_2\text{O} (20 \text{ °C}) = 17,54 \text{ mm Hg}$.

Solución:

$$M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La reacción entre el cinc y el ácido clorhídrico es: $\text{Zn} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$.

a) Como el cinc tiene una pureza del 75 %, el volumen de H_2 se obtiene aplicando la ecuación de estado de los gases ideales a los moles que se desprenden de la reacción. Estos moles se hallan multiplicando la masa de cinc impuro por su pureza, por la relación mol-gramos de cinc y por la relación molar H_2 -Zn: $30 \text{ g Zn impuro} \cdot \frac{75 \text{ g Zn}}{100 \text{ g Zn impuro}} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,4 \text{ g Zn}} \cdot \frac{2 \text{ moles H}_2}{1 \text{ mol Zn}} = 0,69 \text{ moles H}_2$.

Al recogerse el hidrógeno sobre agua, la presión real a la que se encuentra es la dada menos la de vapor de agua a la temperatura que se encuentra, es decir: $P = 750 \text{ mm Hg} - 17,54 \text{ mm Hg} = 732,46 \text{ mm Hg}$, que puesto en atmósferas es: $P = 732,46 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} = 0,96 \text{ atm}$.

El volumen de hidrógeno que se obtiene es:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,69 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{0,96 \text{ atm}} = 17,27 \text{ L}.$$

b) Para determinar el volumen de disolución de HCl que hay que utilizar para consumir todo el cinc, se necesita conocer primero los moles que se gastan, y de la definición de molaridad hallar el volumen pedido.

Los moles que se consumen de HCl se obtienen multiplicando la muestra de cinc impuro por su pureza, por la relación mol-gramos de cinc y por la relación molar HCl-Zn:

$$30 \text{ g Zn impuro} \cdot \frac{75 \text{ g Zn}}{100 \text{ g Zn impuro}} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,4 \text{ g Zn}} \cdot \frac{2 \text{ moles HCl}}{1 \text{ mol Zn}} = 0,69 \text{ moles HCl}, \text{ que han de estar disueltos}$$

$$\text{en el volumen: } M = \frac{\text{moles } (n)}{V \text{ (L)}} \Rightarrow V = \frac{n}{M} = \frac{0,69 \text{ moles HCl}}{5 \text{ moles HCl} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,138 \text{ L} = 138 \text{ mL}.$$

Resultado: a) $V = 17,27 \text{ L}$; b) $V = 138 \text{ mL}$.

CUESTIÓN 2.- En el proceso en equilibrio: $2 \text{ A (s)} + \text{ B (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ C (g)} + \text{ D (s)}$, que es endotérmico en condiciones estándar, explica:

- Qué variación experimenta el equilibrio al aumentar la temperatura.
- Qué variación experimenta si se reduce el volumen.
- Qué variación experimenta si se introduce un mol más de reactivo B.

Solución:

a) Si el proceso es endotérmico, un aumento de la temperatura desplaza el equilibrio en el sentido en que se absorbe el calor suministrado, hacia la derecha, aumentando la producción de los productos de la reacción.

b) Al haber el mismo número de moles en ambos miembros de la ecuación química, la disminución del volumen no afecta al equilibrio, pues el número de moléculas por unidad de volumen, en ambos miembros, es el mismo antes y después de la alteración, no produciéndose reacción en ninguno de los dos sentidos.

c) Al introducir un mol más de reactivo B, aumenta su concentración y el sistema reacciona formando más productos de reacción, desplazándose el equilibrio hacia la derecha hasta lograr un nuevo estado de equilibrio.

CUESTIÓN 3.- a) Explica el aumento que experimentan los puntos de fusión de los halógenos moleculares (diatómicos) al descender en el grupo (– 220 °C para el flúor, – 101 °C para el cloro, – 7 °C para el bromo y 114 °C para el yodo).

b) Justifica el hecho de que el fluoruro de hidrógeno sea líquido a temperatura ambiente mientras que el flúor molecular sea un gas.

Solución:

a) Al bajar en el grupo de los halógenos aumenta el tamaño de los átomos, y por ser moléculas apolares las fuerzas que las mantienen unidas son de Van der Waals de dispersión, las cuales aumentan con el tamaño molecular y esa es la explicación del aumento del punto de fusión de los halógenos al bajar en el grupo. Estas fuerzas aparecen como consecuencia de un ligero desplazamiento de la carga eléctrica de una molécula, lo que origina un dipolo instantáneo que al actuar sobre otra molécula crea un dipolo inducido, y entre ellos se produce una fuerza atractiva.

b) La razón por la que el HF es líquido, se encuentra en que sus moléculas se unen por enlaces de hidrógeno (atracción especial dipolo-dipolo debida a la unión del átomo de hidrógeno a un átomo de pequeño radio y muy electronegativo como el flúor), y este enlace es mucho más fuertes que las fuerzas de Van der Waals de dispersión que se dan entre las moléculas de flúor, razón por la que éste es gas.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Dados los siguientes conjuntos de números cuánticos: (3,2,2,-1/2); (1,0,1,1/2); (1,0,0,1/2); (4,3,-2,-1/2):

- Explica si es posible que existan electrones con dichos números cuánticos.**
- En aquellos posibles, ¿qué tipo de orbital ocuparían?**

Solución:

a) De los grupos de números cuánticos propuestos, sólo el (1, 0, 1, 1/2) no corresponde a ningún electrón debido a que, el número cuántico magnético m_l no puede tomar el valor 1 cuando el secundario l vale 0.

b) El grupo de números cuánticos (3, 2, 2, –1/2) corresponde a un electrón que ocupa uno de los 5 orbitales 3d; el (1, 0, 0, 1/2) pertenece a un electrón que ocupa el orbital 1s; y el (4, 3, –2, –1/2) son los que representan a un electrón que ocupa uno de los 5 orbitales 4d.

CUESTIÓN 2.- Explica cómo afecta la variación de la temperatura a la espontaneidad o no de una reacción:

- Exotérmica con variación de entropía positiva.**
- Endotérmica con variación de entropía negativa.**
- Exotérmica con variación de entropía negativa.**
- Endotérmica con variación de entropía positiva.**

Solución:

Una reacción química es espontánea cuando su variación de energía libre es negativa, es decir, $\Delta G < 0$, siendo $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$.

a) Si $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, la expresión $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$ y la reacción siempre es espontánea, sea cual sea el valor de la temperatura absoluta, pues si a un valor negativo se le resta un valor positivo, esta diferencia siempre es negativa. La temperatura no afecta a la espontaneidad o no de la reacción.

b) Si $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$, la expresión $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S > 0$ y la reacción nunca es espontánea, sea cual sea el valor de la temperatura absoluta, ya que si a una cantidad positiva se le resta un valor negativo,

la diferencia siempre es positiva. La temperatura no afecta para nada a la espontaneidad o no de la reacción.

c) Si $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, para que la expresión $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$, el valor absoluto del producto de la temperatura absoluta por la variación de entropía, $|T \cdot \Delta S|$, ha de ser menor que el valor absoluto de la variación de entalpía, $|\Delta H|$, lo que se produce a bajas temperaturas, pues si a un valor negativo se le resta otro valor negativo, sólo si el minuendo, ΔH , es más negativo que el sustraendo, $T \cdot \Delta S$, la suma final es negativa y la reacción es espontánea. A temperaturas elevadas ocurre lo contrario, el minuendo es menos negativo que el sustraendo, y la suma final es positiva, siendo la reacción no espontánea.

d) Para $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$, la expresión $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$ si el valor absoluto de la entalpía, $|\Delta H|$, es menor que el valor absoluto de la temperatura absoluta por la variación de entropía, $|T \cdot \Delta S|$, lo que se produce a temperaturas elevadas, pues en estas condiciones, si a un valor positivo se le resta otro valor positivo mayor, es decir, si el minuendo es menor que el sustraendo, la diferencia siempre es negativa y la reacción espontánea. A temperaturas bajas ocurre lo contrario, el minuendo es mayor que el sustraendo y la diferencia es positiva, siendo la reacción no espontánea.

PROBLEMA 2.- La reacción de bromuro de potasio con permanganato de potasio en medio ácido produce bromo y sal de manganeso (II).

a) **Escribe la reacción y ajústala por el método del ión-electrón.**

b) **¿Cuántos gramos de permanganato de potasio se pueden reducir en medio ácido por 100 mL de disolución 0,5 M de bromuro de potasio?**

DATOS: $A_r(\text{Mn}) = 55 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{K}) = 39 \text{ u}$; $A_r(\text{Br}) = 80 \text{ u}$.

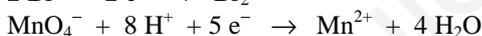
Solución:

$$M(\text{KMnO}_4) = 142 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

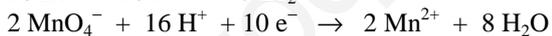
a) La reacción molecular propuesta es:



Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 5, la de reducción por 2 y sumándolas, se eliminan los electrones intercambiados y se obtiene la reacción iónica ajustada:



$10 \text{Br}^- + 2 \text{MnO}_4^- + 16 \text{H}^+ \rightarrow 5 \text{Br}_2 + 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O}$, y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, teniendo presente que los 16H^+ corresponden a $8 \text{H}_2\text{SO}_4$, y ajustando los átomos de potasio, se obtiene la reacción molecular ajustada:



b) Los moles contenidos en los 100 mL de disolución de KBr son:

$n = M \cdot V = 0,5 \text{ moles} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,05 \text{ moles}$, y como de la estequiometría de la reacción se deduce que 10 moles de KBr reducen 1 mol de KMnO_4 , los 0,05 moles de KBr reducirán a:

$$0,05 \text{ moles KBr} \cdot \frac{1 \text{ mol KMnO}_4}{10 \text{ moles KBr}} \cdot \frac{142 \text{ g KMnO}_4}{1 \text{ mol KMnO}_4} = 1,18 \text{ g KMnO}_4.$$

Resultado: b) 1,18 g de KMnO_4 .