

BLOQUE A

PROBLEMA 2.- Bajo ciertas condiciones el cloruro de amonio, NH_4Cl (s), se disocia completamente en amoníaco, NH_3 (g), y cloruro de hidrógeno, HCl (g). Calcula:

- La variación de entalpía de la reacción de descomposición del cloruro de amonio en condiciones estándar, indicando si la reacción absorbe o cede energía en forma de calor.
- ¿Qué cantidad de energía en forma de calor absorberá o cederá la descomposición de una muestra de 87 g de NH_4Cl de una pureza del 79 %?
- Si la reacción del apartado anterior se lleva a cabo a 1000 K en un horno eléctrico de 25 L de volumen, ¿cuál será la presión en su interior al finalizar la reacción?

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
 $\Delta H_f^\circ [\text{NH}_4\text{Cl} (\text{s})] = -315,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{NH}_3 (\text{g})] = -46,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{HCl} (\text{g})] = -92,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

- a) La reacción de descomposición completa del cloruro de amonio es:

$\text{NH}_4\text{Cl} (\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3 (\text{g}) + \text{HCl} (\text{g})$, siendo la variación entálpica de la reacción:

$$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_{f, \text{productos}}^\circ - \sum a \cdot \Delta H_{f, \text{reactivos}}^\circ = [(-46,3) + (-92,3) - (-315,4)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 176,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

El signo positivo de la entalpía de reacción indica que a la reacción hay que suministrarle calor para que se produzca, es decir, es endotérmica.

- b) Si por cada mol de cloruro de amonio que se descompone hay que suministrar 176,8 kJ, de energía, la que se ha de suministrar para descomponerse los 87 g es:

$$87 \text{ g } \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{79 \text{ g } \text{NH}_4\text{Cl puro}}{100 \text{ g } \text{NH}_4\text{Cl impuro}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{NH}_4\text{Cl}}{53,5 \text{ g } \text{NH}_4\text{Cl}} \cdot \frac{176,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } \text{NH}_4\text{Cl}} = 227,13 \text{ kJ}.$$

- c) La reacción completa produce por cada mol de NH_4Cl que se descompone, 1 mol de NH_3 , y 1 mol de HCl , es decir, 2 moles totales de gases, por lo que 87 g de NH_4Cl que se descomponen dan lugar a los siguientes moles:

$$87 \text{ g } \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{79 \text{ g } \text{NH}_4\text{Cl puro}}{100 \text{ g } \text{NH}_4\text{Cl impuro}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{NH}_4\text{Cl}}{53,5 \text{ g } \text{NH}_4\text{Cl}} \cdot \frac{2 \text{ moles totales}}{1 \text{ mol } \text{NH}_4\text{Cl}} = 2,57 \text{ moles totales, que llevados a}$$

la ecuación de estado de los gases ideales en las condiciones propuestas, da para la presión en el interior del reactor al finalizar la reacción de descomposición:

$$P \cdot V = n_t \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n_t \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2,57 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1000 \text{ K}}{25 \text{ L}} = 8,43 \text{ atm}.$$

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ = 176,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $Q = 227,13 \text{ kJ}$; c) $P = 8,43 \text{ atm}$.

BLOQUE A

PROBLEMA 3.- En medio ácido, la reacción entre los iones dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, y los iones yoduro, I^- , origina Cr^{3+} , I_2 y agua.

- Identifica la especie que se reduce y la que se oxida indicando los números de oxidación de los átomos que se oxidan o se reducen.
- Ajusta la reacción iónica global.
- Calcula los gramos de I_2 que producirá la reacción de 25 mL de una disolución 0,145 M de dicromato de potasio con un exceso de yoduro.

DATOS: $A_r(\text{I}) = 127 \text{ u}$.

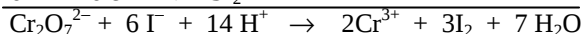
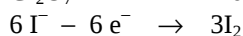
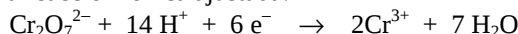
Solución:

- a) En el ión dicromato el cromo presenta número de oxidación + 6, y es la especie que se reduce al pasar a ión cromo (III) con número de oxidación + 3, mientras que el ión yoduro con número de oxidación - 1 se oxida a yodo molecular con número de oxidación 0.

b) Semirreacción de reducción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$.

Semirreacción de oxidación: $2 \text{I}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{I}_2$

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



c) La estequiometría de la reacción indica que por cada mol de dicromato que reacciona, se forman 3 moles de yodo molecular, por lo que determinando los moles de dicromato de potasio que se gastan en la reacción, se calculan los moles y gramos de yodo que se producen:

Moles de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gastados: $n = M \cdot V = 0,154 \text{ moles} \cdot 0,025 \text{ L} = 0,00385 \text{ moles}$, siendo los moles de I_2 que se forman $3 \cdot 0,00385 = 0,01155 \text{ moles}$ de I_2 , a los que corresponde una masa de:

$$0,01155 \text{ moles } \text{I}_2 \cdot \frac{254 \text{ g } \text{I}_2}{1 \text{ mol } \text{I}_2} = 2,93 \text{ g } \text{I}_2.$$

Resultado: c) 2,93 g I_2 .

BLOQUE B

CUESTIÓN 1B.- a) ¿Qué es el orden de una reacción?

b) ¿Cómo varía la velocidad de una reacción química con la temperatura?

Solución:

a) El orden de una reacción u orden global de una reacción es la suma de los exponentes a los que aparecen elevadas las concentraciones en la expresión de la velocidad.

b) La velocidad de una reacción aumenta con la temperatura absoluta. En efecto, de la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, se puede comprobar cómo al aumentar la temperatura, $\frac{-E_a}{R \cdot T}$ aumenta, $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ aumenta y por consiguiente, k también aumenta, y por ser la velocidad de reacción, $v = k \cdot [\text{A}]^x \cdot [\text{B}]^y$, directamente proporcional a la consta de velocidad, ésta también aumenta.

Si se disminuye la temperatura ocurre el efecto contrario, es decir, $\frac{-E_a}{R \cdot T}$ disminuye, $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ disminuye y, por consiguiente, k también disminuye, lo que provoca una disminución de la velocidad de reacción.

CUESTIÓN 3.- Dadas las especies químicas: OCl_2 , BeH_2 , BF_4^- y PCl_3 , responde razonadamente a las siguientes cuestiones:

a) Representa su estructura de Lewis.

b) Predí su geometría molecular.

c) Explica si cada una de estas moléculas tiene o no momento dipolar.

Solución:

a) Para poder representar las estructuras de Lewis de moléculas complejas, hay que determinar, además de los electrones de la capa de valencia de cada átomo:

F (Z = 9): $2s^2 2p^5$; B (Z = 5): $2s^2 2p^1$; H (Z = 1): $1s^1$; Cl (Z = 17): $3s^2 3p^5$;

O (Z = 8): $2s^2 2p^4$; P (Z = 15): $3s^2 3p^3$; Be (Z = 4): $2s^2$.

los siguientes números:

1º.- Número total de electrones de valencia, **n**, considerando cada átomo con estructura de gas noble.

2º.- Número total de electrones de valencia, **v**, de cada átomo.

3º.- Número de electrones compartidos, **c**, restando v de n: $c = n - v$.

4º.- Número de electrones libres o no compartidos, **s**, restando c a v: $s = v - c$.

Colocando los pares de electrones compartidos y libres sobre el átomo central y los periféricos, se obtiene la estructura de Lewis.

Para la molécula OCl_2 los números n , v , c y s son:

$$\begin{aligned} n &= 8 e^- (1 \text{ O}) + 2 \cdot 8 e^- (2 \text{ Cl}) = 24 \text{ electrones}; & v &= 6 e^- (1 \text{ C}) + 2 \cdot 7 e^- (2 \text{ Cl}) = 20 \text{ electrones}; \\ c &= n - v = 24 e^- - 20 e^- = 4 e^- = 2 \text{ pares de } e^-; & s &= v - c = 20 e^- - 4 e^- = 16 e^- = 8 \text{ pares}. \end{aligned}$$

Para la molécula BeH_2 en la que el Be con sólo 2 electrones y los H un electrón cada uno en su capa de valencia, se observa con claridad que el Be utiliza uno de sus 2 electrones en unirse mediante un enlace covalente a cada uno de los H.

Para la molécula BF_4^- los números n , v , c y s son:

$$\begin{aligned} n &= 8 e^- (1 \text{ B}) + 4 \cdot 8 e^- (4 \text{ F}) + 2 e^- = 42 e^-; & v &= 3 e^- (1 \text{ B}) + 4 \cdot 7 e^- (4 \text{ F}) + 1 e^- = 32 e^-; \\ c &= n - v = 42 e^- - 32 e^- = 10 e^- = 5 \text{ pares } e^-; & s &= v - c = 32 e^- - 10 e^- = 22 e^- = 11 \text{ pares } e^-. \end{aligned}$$

Para la molécula PCl_3 los números n , v , c y s son:

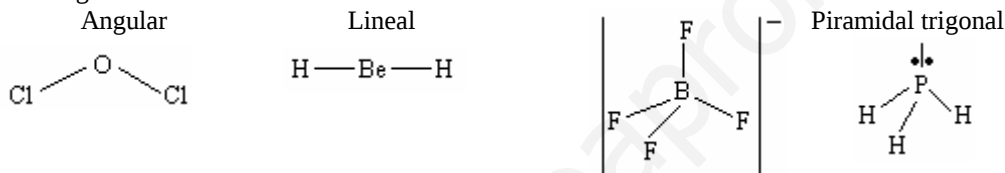
$$\begin{aligned} n &= 8 e^- (1 \text{ P}) + 3 \cdot 8 e^- (3 \text{ Cl}) = 32 \text{ electrones}; & v &= 5 e^- (1 \text{ P}) + 3 \cdot 7 e^- (3 \text{ Cl}) = 26 \text{ electrones}; \\ c &= n - v = 32 e^- - 26 e^- = 6 e^- = 3 \text{ pares de } e^-; & s &= v - c = 26 e^- - 6 e^- = 20 e^- = 10 \text{ pares } e^-. \end{aligned}$$

La estructura de Lewis para estas moléculas se determinan colocando alrededor de los átomos, los pares de electrones compartidos y libres:



b) Según la teoría R. P. E. C. V., los pares de electrones compartidos y libres, para conseguir la menor repulsión entre ellos, se orientan alejándose lo más posible entre ellos, dependiendo de dicha orientación la geometría de la molécula.

La geometría de estas moléculas son:



c) La molécula BeH_2 es apolar por ser nula la resultante de los momentos dipolares de enlace. A ello contribuye, además de la electronegatividad de los elementos que se enlazan, la geometría molecular.

Las otras moléculas OCl_2 , BF_4^- y PCl_3 , son polares debido, fundamentalmente a la geometría molecular, que hace que el momento dipolar resultante de los momentos dipolares de enlaces sea mayor de cero.

CUESTIÓN 5.- Explica que tipo de enlace (o fuerza atractiva) se rompe en cada uno de los siguientes procesos:

- Disolver cloruro de sodio en agua.**
- Sublimar CO_2 (s) a CO_2 (g).**
- Fusión del hielo.**
- Fusión del diamante.**

Solución:

a) El cloruro de sodio, NaCl , es una sal iónica, por lo que para disolver dicha sal hay que romper el enlace iónico, que es la fuerza atractiva que aparece cuando se aproximan los iones gaseosos Na^+ y Cl^- .

b) El CO_2 es una molécula covalente en la que sus átomos se unen por medio de enlaces covalentes. Cuando esta sustancia solidifica las moléculas se unen entre sí por fuerzas atractivas de Van der Waals, que son las que hay que vencer cuando el CO_2 sólido sublima, es decir, se pasa a gas.

c) El hielo es agua solidificada con las moléculas unidas entre sí por enlaces de hidrógeno, que es el enlace que hay que romper para licuar el agua.

d) En el diamante los átomos de carbono se unen tetraédricamente por enlaces covalentes. Dado que el único enlace que aparece en su red cristalina es el covalente, éste es el enlace que hay que romper para fundirlo.