

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Dado el equilibrio: $\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = 92,4 \text{ kJ}$. **Justifica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:**

- Al aumentar la temperatura se favorece la formación de NH_3 .**
- Un aumento de la presión favorece la formación de H_2 .**
- Esta reacción será espontánea a cualquier temperatura.**
- Si se disminuye la cantidad de N_2 , el equilibrio se desplaza hacia la derecha.**

Solución:

a) Verdadera. Al suministrar calor al sistema éste contrarresta la acción absorbiéndolo, y por ser la reacción endotérmica, el equilibrio evoluciona hacia la derecha hasta restablecerse de nuevo, por lo que no se favorece la formación de NH_3 .

b) Falso. Al aumentar la presión disminuye el volumen según la ley de Boyle-Mariotte, y a esta disminución de la capacidad del reactor, el sistema evoluciona desplazándose en el sentido en el que aparece un menor número de moles, hacia la izquierda, por lo que se favoreciendo la producción de NH_3 .

c) Falso. Por ser la reacción endotérmica, $\Delta H > 0$, y producirse un aumento del desorden, $\Delta S > 0$, la espontaneidad de la reacción se produce a altas temperaturas, pues en estas condiciones la diferencia $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$, es decir, $\Delta G < 0$, ya que en estas condiciones el sustraendo se hace mayor que el minuendo y la diferencia es negativa.

d) Verdadera. Al reducir la concentración de nitrógeno, el sistema evoluciona descomponiendo más cantidad de NH_3 , desplazándose el equilibrio hacia la derecha.

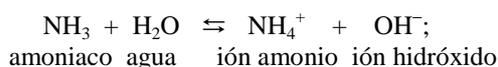
CUESTIÓN 2.- Responde razonadamente a los siguientes apartados:

- Clasifica, según la teoría de Brönsted y Lowry las siguientes sustancias en ácidos o bases escribiendo las ecuaciones que justifiquen la respuesta, y nombrando las especies que intervienen: NH_3 ; H_2PO_4^- ; SO_4^{2-} ; HNO_3 .**
- ¿Podría utilizarse la teoría de Arrhenius para clasificarlas?**

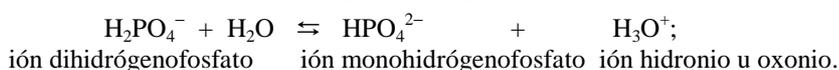
Solución:

a) Según Brönsted y Lowry, ácido es toda especie química que en disolución es capaz de ceder un protón a otra, y base es toda especie química capaz de aceptar un protón de otra.

El NH_3 es una base por aceptar un protón del agua:



El H_2PO_4^- puede ceder o aceptar un protón, siendo por este doble comportamiento un anfótero. Como ácido actúa cediendo un protón al agua según el equilibrio:



y como base acepta un protón del agua según el equilibrio: $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^-$.

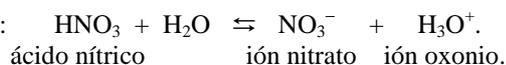
ión dihidrógenofosfato ácido fosfórico ión oxidrilo

El ión SO_4^{2-} no posee protones para ceder, por lo que se comporta como una base al aceptarlos.

Su equilibrio en agua es: $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{OH}^-$.

ión sulfato ión hidrógenosulfato ión hidróxido, hidroxilo o oxidrilo.

El HNO_3 es un ácido por ceder el protón que posee al agua, que se comporta como base según el equilibrio:



b) La teoría de Arrhenius no puede utilizarse para clasificarlas, pues aunque la definición de ácido es análoga, la de base exige en esta teoría que la sustancia tenga en su molécula el ión hidróxido, OH^- , y las especies NH_3 , SO_4^{2-} y H_2PO_4^- no lo poseen.

PROBLEMA 2.- Cuando se quema 1 gramo de ácido acético, CH₃COOH, se desprenden 14,5 kJ. Calcula:

a) El valor de la entalpía de combustión del ácido acético.

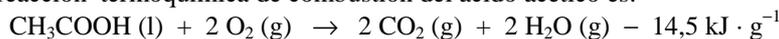
b) La entalpía estándar de formación del ácido acético.

DATOS: $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

$$M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

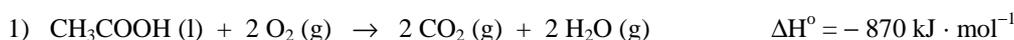
a) La reacción termoquímica de combustión del ácido acético es:



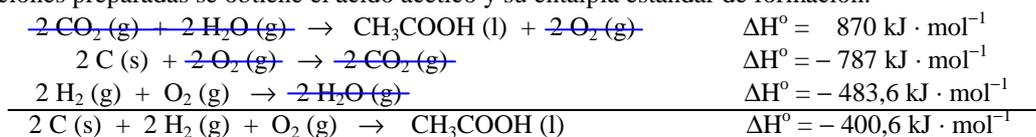
De su estequiometría se calcula el calor que se desprende por mol de ácido:

$$-14,5 \frac{\text{kJ}}{1 \text{ g CH}_3\text{COOH}} \cdot \frac{60 \text{ g CH}_3\text{COOH}}{1 \text{ mol CH}_3\text{COOH}} = -870 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b) Las reacciones de formación del dióxido de carbono y agua junto a la de combustión del ácido son:



Se preparan las ecuaciones invirtiendo los términos de la 1), incluido el signo de la entalpía, multiplicando la 2) y 3) por 2, incluidas las entalpías, y aplicando la ley de Hess, es decir, sumando las ecuaciones preparadas se obtiene el ácido acético y su entalpía estándar de formación:



Resultado: a) $\Delta H_c^\circ = -870 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $\Delta H_f^\circ = -400,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Para una determinada reacción a 25 °C, el valor de $\Delta H^\circ = 10,5 \text{ kJ}$ y el de $\Delta S^\circ = 30,04 \text{ J/K}$. Según estos datos afirma que:

a) Se trata de una reacción espontánea.

b) Es una reacción exotérmica.

c) Es una reacción en la que disminuye el desorden.

d) La variación de energía libre es negativa.

Solución:

a) Falso. Para que la reacción sea espontánea ha de cumplirse que $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ < 0$. Por ser ΔH° y ΔS° positivos, para que la diferencia $\Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ < 0$, ha de cumplirse que la temperatura sea alta, pues en estas condiciones el minuendo, ΔH° , es menor que el sustraendo, $T \cdot \Delta S^\circ$, y la diferencia es siempre negativa, por lo que, a la temperatura propuestas, 25 °C, la reacción no es espontánea.

b) Falso. Una reacción exotérmica es la que desprende energía, es decir, su ΔH° es negativa, y como esto no se cumple, la reacción no es exotérmica sino endotérmica.

c) Falso. En un sistema aumenta el desorden cuando ΔS° aumenta de valor y disminuye cuando ΔS° se hace menor. Al aumentar la entropía del sistema, $\Delta S^\circ > 0$, no sólo no disminuye el desorden del sistema sino que aumenta.

d) Falso. ΔH° es positiva y de mayor valor que ΔS° , también positivo, por lo que $\Delta G^\circ > 0$ en las condiciones que se propone.

CUESTIÓN 2.- Sean cuatro elementos del Sistema Periódico, A, B, C y D, cuyos números atómicos son 37, 38, 53 y 54 respectivamente.

- Escribe sus configuraciones electrónicas.
- ¿A qué grupo y período pertenece cada elemento?
- Señala y justifica cuál de los elementos presenta mayor afinidad electrónica.
- Razona el tipo de enlace que se establecerá entre A y C.
- ¿Qué elemento presenta mayor radio atómico?

Solución:

a) Las configuraciones electrónicas, necesarias para responder a las preguntas que se exponen son:

A (Z = 37): $\Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$;
 B (Z = 38): $\Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2$;
 C (Z = 53): $\Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$;
 D (Z = 54): $\Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$;

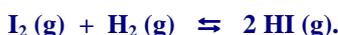
b) Por presentar su capa de valencia el número cuántico 5, el elemento A se encuentra situado en el 5º período, y por tener un sólo electrón en dicha capa en el grupo 1. El elemento B, por la misma razón pertenece al período 5º, y por tener 2 electrones en la capa de valencia al grupo 2. Los elementos C y D, por la misma razón anterior pertenecen al período 5º, y por estar completando los orbitales 5p de la capa de valencia, pertenecen a los grupos (12 + números de electrones p) 17 y 18 respectivamente.

c) Al pertenecer los cuatro elementos al mismo período, el 5º, y ser la afinidad electrónica una propiedad que aumenta al avanzar en un período de izquierda a derecha, el de mayor afinidad electrónica, exceptuando el D, gas noble casi inerte, es el situado más a la derecha, el C.

d) A es un elemento alcalino y C un halógeno. El elemento A pierde un electrón, convirtiéndose en el ión positivo A^+ , para adquirir la configuración electrónica del gas noble anterior, y el C lo gana y se convierte en el ión negativo C^- para alcanzar la configuración electrónica del gas noble siguiente. Estos iones se unen por la fuerza atractiva de naturaleza electrostática que aparece entre ellos y que se conoce como enlace iónico.

e) El radio de los átomos disminuye al avanzar en un período de izquierda a derecha. Ello se debe a que al aumentar la carga nuclear y situarse el electrón diferenciador (electrón demás que tiene un átomo respecto al anterior en el período) en el mismo nivel energético, aumenta la fuerza atractiva núcleo-electrón diferenciador, lo que provoca una contracción de su volumen y, por ello, una disminución del radio atómico. Luego, el elemento de mayor radio atómico es el situado más a la izquierda en el período, el A.

PROBLEMA 2.- Una mezcla gaseosa constituida inicialmente por 7,94 moles de H_2 y 5,30 moles de I_2 se calientan a 445 °C, con lo que se forman en el equilibrio 9,52 moles de HI, según la ecuación:



- Calcula el valor de la constante de equilibrio K_c .
- ¿Cuántos moles de HI se generará si se parte de 4 moles de H_2 y 2 moles de I_2 ?

Solución:

a) Por producirse 2 moles de HI por cada mol de I_2 e H_2 que reaccionan, si en el equilibrio aparecen 9,52 moles de HI indica que de I_2 e H_2 han reaccionado la mitad de los moles de HI producidos, es decir, $\frac{9,52}{2} = 4,76$ moles. Luego, llamando x a los moles de I_2 e H_2 que reaccionan, los moles iniciales y en el equilibrio de las distintas especies son:

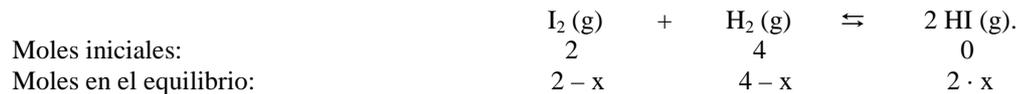
	$I_2 (g)$	+	$H_2 (g)$	\rightleftharpoons	$2 HI (g)$
Moles iniciales:	5,30		7,94		0
Moles en el equilibrio:	$5,30 - x$		$7,94 - x$		$2 \cdot x = 9,52$
	$5,30 - 4,76 = 0,54$		$7,94 - 4,76 = 3,18$		9,52

Las concentraciones de estas especies en el equilibrio, siendo V el volumen del recipiente son:

$$[I_2] = \frac{0,54 \text{ moles}}{V}; \quad [H_2] = \frac{3,18 \text{ moles}}{V}; \quad [HI] = \frac{9,52 \text{ moles}}{V}; \text{ y sustituyéndolas en la constante}$$

de equilibrio K_c sale:
$$K_c = \frac{[HI]^2}{[I_2] \cdot [H_2]} = \frac{\frac{9,52^2}{V^2}}{\frac{0,54 \cdot 3,18}{V \cdot V}} = \frac{9,52^2}{0,54 \cdot 3,18} = 52,78.$$

b) Llamando x a los moles de I_2 que reaccionan, los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:



Las nuevas concentraciones de las especies en el equilibrio son:

$$[I_2] = \frac{2-x \text{ moles}}{V}; \quad [H_2] = \frac{4-x \text{ moles}}{V}; \quad [HI] = \frac{2 \cdot x \text{ moles}}{V}; \text{ y sustituyéndolas en la}$$

constante de equilibrio y operando:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[I_2] \cdot [H_2]} \Rightarrow 52,78 = \frac{\frac{(2 \cdot x)^2}{V^2}}{\frac{2-x \cdot 4-x}{V \cdot V}} \Rightarrow 48,78 \cdot x^2 - 316,68 \cdot x + 422,24 = 0, \text{ que resuelta}$$

da para x los valores: $x_1 = 4,62$ imposible por ser superior a los moles introducidos, y $x_2 = 1,87$ que es la solución válida.

Los moles de yoduro de hidrógeno producidos son: $n(HI) = 2 \cdot 1,87 = 3,74$ moles.

Resultado: a) $K_c = 52,78$; b) $n(HI) = 3,74$ moles.