

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Responde, razonando la respuesta, a las siguientes cuestiones que se plantean indicando si son verdaderas o falsas:

- a) Los valores (3, 2, 2, +1/2) representan a un electrón situado en un orbital 3d.
- b) A lo largo de un período las propiedades químicas de los elementos son semejantes.
- c) La energía de ionización en un período aumenta de izquierda a derecha.
- d) Los elementos de un mismo grupo presentan propiedades químicas muy similares pero no iguales, debido a que su configuración electrónica externa varía muy poco de unos a otros.

Solución:

a) Verdadera. El valor 3 corresponde al número cuántico principal n , que indica el nivel energético en el que se encuentra el electrón. El primer 2 es el del número cuántico secundario l , que corresponde al subnivel u orbital d. El siguiente valor 2 es uno de los cinco valores que puede tomar el número cuántico magnético m_l (-2, -1, 0, +1, +2), y +1/2 es uno de los valores del número cuántico de espín m_s (+1/2 y -1/2). Estos valores son los que representan a un electrón 3d.

b) Falso. A lo largo de un período las propiedades periódicas varían de un elemento a otro, por aumentar la carga nuclear e incrementarse en un electrón (electrón diferenciador), respecto al elemento anterior, el nivel energético que se está completando. Esta diferencia en la configuración electrónica de un átomo de un elemento, respecto a la del átomo siguiente o anterior de otro elemento, es la responsable de la diferencia de las propiedades químicas de los elementos a lo largo de un período.

c) Verdadera. Como al avanzar en un período aumenta la carga nuclear y los electrones se van situando en el mismo nivel energético, se incrementa la fuerza nuclear atractiva sobre el electrón más externo aumentando, por tanto, la energía de ionización al avanzar en un período.

d) Falso. La semejanza de propiedades químicas de los elementos de un mismo grupo, se debe a que todos tienen la misma configuración electrónica en su capa de valencia.

CUESTIÓN 2.- Se tiene el siguiente equilibrio: $H_2O(g) + CO(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$, y se sabe que el valor de K_c a 900 °C vale 0,003, mientras que a 1200 °C vale 0,2. Responde de forma razonada a las siguientes cuestiones:

- a) ¿Cuál es la temperatura más adecuada para favorecer la producción de CO_2 ?
- b) ¿Cómo afectaría a la reacción un aumento de la presión?
- c) Si se elimina H_2 a medida que se va formando, ¿hacia donde se desplaza el equilibrio?
- d) Dado que al aumentar la temperatura la reacción se desplaza hacia la formación de CO_2 , ¿la reacción será exotérmica o endotérmica?

Solución:

a) La expresión de la constante K_c para el equilibrio propuesto es:
$$K_c = \frac{[CO_2] \cdot [H_2]}{[H_2O] \cdot [CO]}$$

De los valores dados se observa que a 1200 °C, el valor de K_c es mayor que a 900 °C, es decir, el numerador de la expresión es mayor a la temperatura más alta, lo que demuestra que es mayor la concentración de CO_2 , luego, la temperatura más adecuada para favorecer la producción de CO_2 es la de 1200 °C.

b) Si se modifica un factor externo de un sistema en equilibrio, éste se desplaza en el sentido que tienda a corregir la alteración producida. Principio de Le Chatelier.

Al modificar la presión, aumentándola, se produce una disminución del volumen del reactor, ley de Boyle-Mariotte, y ante esta disminución del volumen del reactor, el sistema se desplaza en el sentido en el que aparece un menor número de moles hasta alcanzar un nuevo equilibrio. Ahora bien, como en ambos miembros de la ecuación química existe el mismo número de moles, el sistema no sufre alteración alguna y permanece inalterable.

c) Al ir retirando H_2 del medio de reacción disminuye su concentración, contrarrestando este efecto el sistema consumiendo agua y monóxido de carbono para producir más dióxido de carbono e hidrógeno hasta alcanzar un nuevo equilibrio; es decir, el sistema se desplaza hacia la derecha.

d) Si se aumenta la temperatura (se cede calor) a un sistema en equilibrio, éste tiende a absorber el calor suministrado para restablecer el equilibrio, por lo que se desplazará en el sentido endotérmico. Ahora bien, como en el caso propuesto aumenta la producción de CO_2 con la temperatura, la reacción propuesta, tal cual está escrita, es endotérmica.

PROBLEMA 1.- Sabiendo que los calores de formación estándar a 298 K del butano, dióxido de carbono y agua, son $-125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $-242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente, calcula:

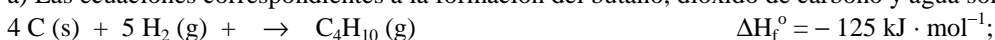
a) **La entalpía de combustión del butano haciendo uso de la ley de Hess.**

b) **La variación de energía interna que acompaña al proceso.**

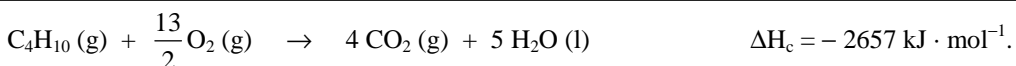
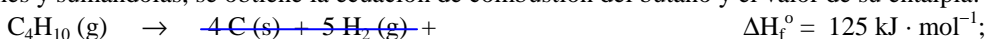
DATOS: $R = 8,413 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) Las ecuaciones correspondientes a la formación del butano, dióxido de carbono y agua son:



Inviertiendo la ecuación de formación del butano, cambiando el signo a la entalpía, multiplicando por 4 la ecuación de formación del dióxido de carbono, incluida la entalpía, y por 5 la de formación del agua, incluida también la entalpía, para así igualar los átomos de carbono e hidrógeno en las tres ecuaciones y sumándolas, se obtiene la ecuación de combustión del butano y el valor de su entalpía:



b) La energía interna se encuentra relacionada con la entalpía de combustión y trabajo por la expresión: $\Delta U = \Delta H + W$, y como $W = -P \cdot \Delta V = -\Delta n \cdot R \cdot T$, se deduce que: $\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T$.

La variación en el número de moles de la reacción es: $\Delta n = 4 - \left(\frac{13}{2} + 1\right) = -3,5$, y sustituyendo valores en la expresión anterior resulta para la variación de energía interna:

$$\Delta U = -2657 \text{ kJ} + 3,5 \text{ moles} \cdot 8,413 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} = -2648,23 \text{ kJ}.$$

Resultado: a) $\Delta H_c = -2657 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $\Delta U = -2648,23 \text{ kJ}$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Responde a las siguientes cuestiones:

a) **Explica razonadamente como variará con la temperatura la espontaneidad de una reacción en la que $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, suponiendo que ambas magnitudes no varían con la temperatura.**

b) **Explica en que consiste el Efecto Invernadero.**

Solución:

a) La espontaneidad de una reacción viene dada por la expresión: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$.

Si $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, la reacción es espontánea para cualquier temperatura, pues al restar el producto $T \cdot \Delta S$, positivo, a ΔH , negativo, siempre produce una diferencia negativa, es decir, $\Delta G < 0$.

b) El efecto invernadero consiste en el aumento de la temperatura de la superficie terrestre, como consecuencia de la aportación a la atmósfera de una gran cantidad de CO₂, procedente de la combustión de carbón, gas natural, derivados del petróleo, y otros gases.

Esta acumulación de gases impide que una gran parte de la energía, en forma de radiación que la Tierra emite después de haberla recibido del Sol, salga hacia el exterior, lo que provoca que la superficie terrestre se caliente.

PROBLEMA 1.- Ajustar por el método del ión-electrón, la siguiente reacción, indicando:

a) ¿Cuál es la especie oxidante y cuál la reductora? ¿Qué especie se oxida y cuál se reduce?

b) Escribir las semirreacciones de oxido-reducción. La reacción global.

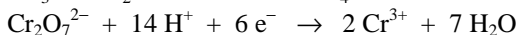
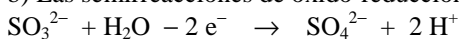


Solución:

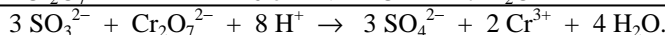
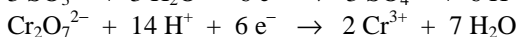
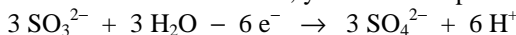
a) La especie oxidante es la que provoca la oxidación de otra reduciéndose ella, en este caso el ión dicromato; y la especie reductora la que provoca la reducción de otra oxidándose ella, el ión sulfito.

La especie que se oxida es el ión sulfito, SO₃²⁻, que pasa a ión sulfato, SO₄²⁻, y la que se reduce es el ión dicromato que pasa a catión cromo (III), Cr³⁺.

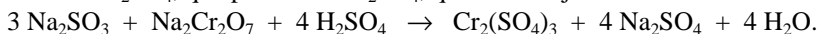
b) Las semirreacciones de oxido-reducción son:



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 3, para igualar los electrones ganados y perdidos en ambas semirreacciones, y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la reacción iónica ajustada:



Llevados los coeficientes de la reacción iónica a la molecular, y teniendo presente que los 8 H⁺ corresponden a 4 H₂SO₄, que pasan a 4 Na₂SO₄, queda ésta ajustada:



PROBLEMA 2.- En un recipiente de 5 L se introduce 1 mol de SO₂ y 1 mol de O₂ y se calienta a 1000 °C, estableciéndose el equilibrio: 2 SO₂ (g) + O₂ (g) ⇌ 2 SO₃ (g).

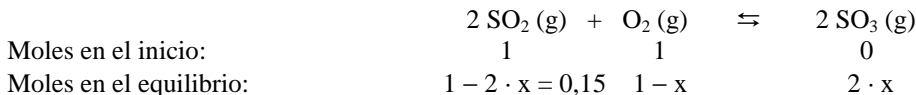
Una vez que se ha alcanzado el equilibrio se encuentran 0,15 moles de SO₂. Se pide:

a) Composición de la mezcla en el equilibrio. b) El valor de K_c y K_p.

DATOS: R = 0,082 atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹.

Solución:

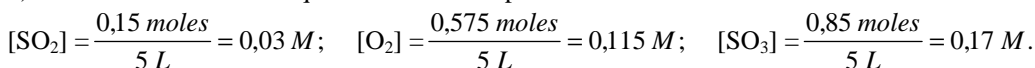
a) La estequiometría de la ecuación química indica que dos moles de SO₂ reaccionan con 1 mol de O₂ para producir dos moles de SO₃, por lo que llamando x a los moles de O₂ que reaccionan, de SO₂ reaccionarán 2 · x moles y se formarán 2 · x moles de SO₃. Luego, si una vez alcanzado el equilibrio existen 0,15 moles de SO₂, como se ha introducido 1 mol y han reaccionado 2 · x moles, los moles iniciales y en el equilibrio de las distintas especies son:



Al ser en el equilibrio $1 - 2 \cdot x = 0,15 \Rightarrow x = \frac{1-0,15}{2} = 0,425 \text{ moles}$, siendo la mezcla de gases

en el equilibrio: SO₂ = 0,15 moles; O₂ = 1 - 0,425 = 0,575 moles; SO₃ = 2 · 0,425 = 0,85 moles.

b) La concentración en el equilibrio de cada especie es:



Sustituyendo estos valores en la expresión de K_c:

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \cdot [O_2]} = \frac{0,17^2 \text{ M}^2}{0,03^2 \text{ M}^2 \cdot 0,115 \text{ M}} = 279,23 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}; \text{ y de la relación } K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}, \text{ siendo}$$

$$\Delta n = 2 - 3 = -1, \text{ resulta para } K_p: \quad K_p = \frac{279,23 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1273 \text{ K}} = 2,67 \text{ atm}^{-1}.$$

Resultado: a) moles: SO₂ = 0,15, O₂ = 0,575 y SO₃ = 0,85; b) K_c = 279,23 L · mol⁻¹; K_p = 2,67 atm.