

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Se tiene una disolución de amoníaco, NH_3 , 0,01 N cuyo pH es 10,63. Calcula:

- a) La concentración de OH^- en el equilibrio.
- b) El grado de disociación del amoníaco.
- c) El valor de la constante de basicidad del amoníaco K_b .

Solución:

a) El equilibrio de disociación de la disolución amoniacal es: $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$.

Al tener la base un solo grupo oxidrilo, su molaridad es la misma que la normalidad: $N = M \cdot 1$

de donde: $M = \frac{N}{1} = \frac{0,01}{1} = 0,01 \text{ M}$.

Si el pH de la disolución es 10,63, su pOH será: $\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 10,63 = 3,37$, y de la definición de $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$ se obtiene su concentración:

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-3,37} = 10^{0,63} \cdot 10^{-4} = 4,27 \cdot 10^{-4}.$$

b) El grado de disociación es el cociente de la concentración de sus iones entre la concentración de partida multiplicada por 100: $\alpha = \frac{4,27 \cdot 10^{-4}}{0,01} \cdot 100 = 4,27 \%$.

c) Sustituyendo las concentraciones de las especies en el equilibrio y operando se obtiene el valor de la constante de basicidad del amoníaco:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{(4,27 \cdot 10^{-4})^2}{0,01} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Resultado: a) $[\text{OH}^-] = 4,27 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; b) $\alpha = 4,27 \%$; c) $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

CUESTIÓN 1.- Razona si los siguientes enunciados son verdaderos o falsos:

- a) Existe un electrón con los siguientes números cuánticos (n, l, m, s), (2, 2, 1, 1/2).
- b) El radio de un elemento A siempre es inferior al radio del catión A^+ .
- c) El radio del anión A^- es mayor que el del elemento A.
- d) En un orbital p caben como máximo 6 electrones.

Solución:

a) Falso. Nunca un electrón puede tener un número cuántico secundario, l , cuyo valor coincida con el del número cuántico principal n .

b) Falso. El catión tiene un electrón menos que el átomo neutro, por lo que, al ser menor el apantallamiento, la fuerza atractiva núcleo-electrón más externo es más intensa, lo que provoca una contracción del volumen del catión, o lo que es lo mismo, una disminución de su radio respecto al del átomo neutro.

c) Verdadero. Es el caso contrario al apartado anterior. Al tener el anión un electrón más en el último nivel, es mayor el apantallamiento sobre el electrón más externo, lo que produce una disminución de la fuerza atractiva núcleo-electrón más externo y, por ello, un incremento en el volumen del anión, o lo que es lo mismo, un aumento de su radio respecto al del átomo neutro.

d) Falso. En un orbital p caben sólo dos electrones con espines diferentes, dando cumplimiento al principio de exclusión de Pauli que dice: en un átomo no pueden existir dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales. En los tres orbitales atómicos np, si caben un total de 6 electrones.

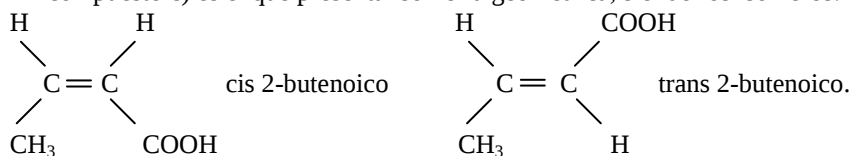
CUESTIÓN 3.- Nombra los siguientes compuestos orgánicos e indica de entre ellos uno que presente isomería geométrica (cis-trans).

- a) $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ b) $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH}$ c) $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$.
- $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{cc} | & | \\ \text{CH}_3 & \text{NH}_2 \end{array}$

Solución:

a) 3-metil-1-penteno; b) 3-metil-2-aminobutanoico; c) 2-butenico.

El compuesto c) es el que presenta isomería geométrica, siendo los isómeros:



OPCIÓN B

PROBLEMA 2.-A 25 °C, la variación de energía libre de Gibbs para la reacción de oxidación del monóxido de carbono a dióxido de carbono $\text{CO (g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{(g)}$ vale $-257,19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Teniendo en cuenta que las entalpías estándar de formación del monóxido de carbono y del dióxido de carbono son $-110,52$ y $-393,51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente, calcula:

- a) La entalpía de la reacción de oxidación a 25 °C.
- b) La variación de entropía de la reacción a esa misma temperatura.

Solución:

a) Se sabe que los elementos simples tienen de entalpía estándar de formación cero, por lo que la entalpía de la reacción de oxidación es:

$$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-110,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -283 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) La expresión que relaciona la energía libre, la entalpía y la entropía de un sistema es: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$. Despejando la variación de entropía, sustituyendo los valores de las demás variables y operando, se obtiene su valor:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-283 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-257,19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})}{298 \text{ K}} = -86,61 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Resultado: a) $-283 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $\Delta S = -87,25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

CUESTIÓN 1.- Razona si los siguientes enunciados son verdaderos o falsos:

- a) El enlace iónico suele darse entre elementos de parecida electronegatividad.
- b) Los compuestos iónicos son solubles en agua.
- c) Las moléculas covalentes siempre son apolares.
- d) En la molécula de eteno los átomos de carbono presentan hibridación sp^2 .

Solución:

a) Falso. El enlace iónico se produce con transferencia total de electrones entre los átomos que lo forman, por lo que la diferencia en electronegatividad entre ellos es grande.

b) Verdadero. Los compuestos iónicos forman redes cristalinas en cuyos vértices se encuentran los iones, y a ellos se aproximan las moléculas de agua con el polo correspondiente, desprendiendo la energía de solvatación (suficiente para vencer las fuerzas que mantienen unidos a los iones en el cristal), que disuelve al compuesto.

c) Falso. La polaridad de una molécula depende de su geometría y polarización de sus enlaces. Si el momento dipolar resultante de los enlaces de una molécula es mayor que cero, la molécula es polar, y si es cero, o los enlaces que la forman son apolares, es apolar.

d) Verdadero. La configuración electrónica de la última capa del carbono es $2s^2 2p^2$. Estos átomos promocionan un electrón del orbital 2s al orbital 2p vacío, siendo su nueva configuración electrónica $2s^1 2p^3$, adquiriendo covalencia 4 (cuatro electrones desapareados). En los alquenos los

carbonos que se unen con un doble enlace combinan el orbital $2s^1$ con dos de los orbitales $2p^1$, formando tres orbitales híbridos sp^2 uno de los cuales los utiliza para unirse entre ellos mediante un enlace covalente tipo σ , y el orbital atómico $2p^1$ que a cada átomo le queda solapan lateralmente para formar el enlace covalente tipo π , que junto al anterior constituyen el doble enlace.

CUESTIÓN 2.- Justifica por qué el pH de una disolución acuosa de nitrato de amonio, NH_4NO_3 , será ácido. Escribe las reacciones correspondientes.

Solución:

El nitrato de amonio, NH_4NO_3 , es una sal que en disolución se encuentra totalmente disociada. El ión NO_3^- , base conjugada extremadamente débil del ácido muy fuerte HNO_3 , no sufre reacción de hidrólisis con el agua, mientras que el catión NH_4^+ , ácido conjugado relativamente fuerte de la base débil NH_3 , sufre reacción de hidrólisis con el agua según la ecuación: $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$, y por aportar a la disolución un incremento de la concentración de iones H_3O^+ , el pH de la misma es ácido.