

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Para la reacción $\text{CO (g)} + \text{Cl}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{COCl}_2 \text{(g)}$, la entropía estándar vale $131,63 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Por otro lado, las entalpías estándar de formación de CO (g) y $\text{COCl}_2 \text{(g)}$ son $-110,5$ y $-218,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calcula:

- La entalpía estándar de la reacción.
- La temperatura por debajo de la cuál es espontánea la reacción.

Solución:

a) La entalpía estándar de la reacción se obtiene de la expresión:

$$\Delta H_r^\circ = \sum n \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum m \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = -218,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-110,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -108,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) Una reacción es espontánea cuando $\Delta G^\circ < 0$, y como $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$, siempre que ΔH° sea negativa y ΔS° positiva, la reacción es espontánea para cualquier valor de la temperatura, pues si a un valor negativo se le resta cualquier valor positivo el resultado es siempre un valor negativo.

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ = -108,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) es espontánea para cualquier temperatura.

CUESTIÓN 1.- Dos de los siguientes enunciados son falsos: indica cuáles son y justificalo:

- Los electrones de valencia de un elemento son los ubicados en los orbitales p de la capa electrónica más externa.
- Los electrones de valencia de un elemento son los ubicados en la capa electrónica de mayor número cuántico principal.
- Los electrones ubicados en los orbitales p tienen un valor del número cuántico orbital igual a 2.
- Un electrón cuyos números cuánticos son (3, 2, -1, 1/2) puede estar ubicado en un orbital 3d.

Solución:

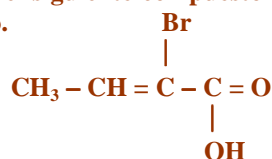
a) Falsa. La capa de valencia de un elemento viene representada por los orbitales s o sp del último nivel energético, que corresponde al de número cuántico principal, **n**, de mayor valor. En los elementos de los grupos 1 y 2, los electrones de valencia son los ubicados en el orbital ns, mientras que los elementos de los grupos 13 al 17, los electrones de valencia se sitúan en los orbitales ns np.

b) Verdadero. Corresponde a lo expuesto en el apartado anterior, es decir, la capa de valencia de un átomo es la que corresponde al mayor número cuántico principal de su configuración electrónica, y los electrones ubicados en ella son los electrones de valencia.

c) Falso. El número cuántico orbital, del momento angular o secundario **l**, sólo puede tomar los valores 0 orbital s, 1 orbitales p, 2 orbitales d, etc., por lo que el valor 2 nunca puede corresponder a los orbitales p.

d) Verdadero. Los cinco orbitales 3d poseen el valor del número cuántico orbital: **l** = 2, y los valores del número cuántico magnético: **m_l** = -2, -1, 0, 1, 2, mientras que los valores del número cuántico de espín son: **m_s** = $\pm \frac{1}{2}$. Por tanto, un electrón cuyos números cuánticos son (3, 2, -1, $\frac{1}{2}$) está situado en un orbital 3d.

CUESTIÓN 2.- Nombra el siguiente compuesto orgánico y señala en él un enlace sigma, un enlace pi y un enlace polarizado.



Solución:

2-bromo-2-butenoico. El enlace entre los carbonos 3 y 4 es tipo σ ; uno de los enlaces entre los carbonos 2 y 3 es π ; y el enlace $O^{\delta-} - H^{\delta+}$ del grupo ácido es el polarizado.

OPCIÓN B

PROBLEMA 2.- El permanganato de potasio, $KMnO_4$, oxida al dicloruro de hierro, $FeCl_2$, en medio ácido clorhídrico, para dar tricloruro de hierro, $FeCl_3$, sicluro de manganeso, $MnCl_2$, cloruro de potasio, KCl y agua.

- Ajusta la ecuación iónica y molecular por el método del ión electrón.
- Calcula los gramos de dicloruro de hierro necesarios para obtener 126 g de dicloruro de manganeso.

DATOS: $A_r(Mn) = 55 \text{ u}$; $A_r(Cl) = 35,5 \text{ u}$; $A_r(Fe) = 55,9 \text{ u}$.

Solución:

$M(MnCl_2) = 126 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(FeCl_2) = 126,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) Semirreacción de oxidación es: $Fe^{2+} - 1 e^- \rightarrow Fe^{3+}$,

Semirreacción de reducción: $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$.

Multiplicando por 5 la semirreacción de oxidación para igualar los electrones y sumando ambas para eliminarlos, se obtiene la reacción iónica ajustada:

$5 Fe^{2+} - 5 e^- \rightarrow 5 Fe^{3+}$

$MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$.

$MnO_4^- + 5 Fe^{2+} + 8 H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5 Fe^{3+} + 4 H_2O$, y llevando estos coeficientes a la reacción molecular, queda ésta ajustada:

$KMnO_4 + 5 FeCl_2 + 8 HCl \rightarrow MnCl_2 + 5 FeCl_3 + KCl + 4 H_2O$.

b) Multiplicando los gramos de $MnCl_2$ que se quieren obtener por los correspondientes factores de conversión y por la relación molar, deducida de la ecuación química:

$$126 \text{ g } MnCl_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } MnCl_2}{126 \text{ g } MnCl_2} \cdot \frac{5 \text{ moles } FeCl_2}{1 \text{ mol } MnCl_2} \cdot \frac{126,9 \text{ g } FeCl_2}{1 \text{ mol } FeCl_2} = 634,5 \text{ g de } FeCl_2$$

Resultado: b) 634,5 g $FeCl_2$.

CUESTIÓN 2.- Al disolver cloruro de amonio en agua se obtiene una disolución ácida. Escribe las ecuaciones ajustadas que demuestra este hecho.

Solución:

La sal en disolución se encuentra totalmente disociada en sus iones. De estos iones, NH_4^+ y Cl^- , sólo el primero, el NH_4^+ ácido conjugado medianamente fuerte de la base débil NH_3 , se hidroliza según el equilibrio $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$, produciéndose un incremento de la concentración de iones H_3O^+ que es el responsable del carácter ácido de la disolución.

El ión Cl^- , base conjugada extremadamente débil del ácido muy fuerte HCl , no sufre hidrólisis y su presencia es la de ión espectador.

CUESTIÓN 3.- La solubilidad del carbonato de bario, $BaCO_3$, en agua es 0,014 g/L. Calcula el valor del producto de solubilidad para esta sal.

DATOS: $A_r(Ba) = 137,3 \text{ u}$; $A_r(C) = 12 \text{ u}$; $A_r(O) = 16 \text{ u}$.

Solución:

El equilibrio de ionización del carbonato de bario es: $BaCO_3 \rightleftharpoons CO_3^{2-} + Ba^{2+}$.

La solubilidad del carbonato de bario es a su vez la concentración de los iones CO_3^{2-} y Ba^{2+} .

La solubilidad es: $S = 0,014 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ mol } BaCO_3}{197,3 \text{ g } BaCO_3} = 7,096 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$; y el producto de

solubilidad: $P_s = [CO_3^{2-}] \cdot [Ba^{2+}] = S \cdot S = S^2 = (7,096 \cdot 10^{-5})^2 = 5,04 \cdot 10^{-9} \text{ moles}^2 \cdot \text{L}^{-2}$.

Resultado: $P_s = 5,04 \cdot 10^{-9} \text{ moles}^2 \cdot \text{L}^{-2}$.