

CUESTIÓN 1.- Dados los elementos Na, C, Si y Ne:

- Escribe sus configuraciones electrónicas.
- ¿Cuántos electrones desapareados presenta cada uno en su estado fundamental?
- Ordénalos de menor a mayor primer potencial de ionización. Justifica la respuesta.
- Ordénalos de menor a mayor tamaño atómico. Justifica la respuesta.

Solución:

a) Los números atómicos de los elementos, según su ubicación en la tabla periódica, son:

Na (Z = 11), C (Z = 6), Si (Z = 14) y Ne (Z = 10), y sus configuraciones electrónicas son:

Na (Z = 11): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; C (Z = 6): $1s^2 2s^2 2p^2$; Si (Z = 14): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$;
Ne (Z = 10): $1s^2 2s^2 2p^6$.

b) Electrón desapareado es el que se encuentra ocupando, él solo, un orbital. En los elementos dados sólo aparecen en su capa de valencia (último nivel energético) un orbital s o un orbital s y tres p. El llenado de los orbitales p se produce ocupando cada electrón un orbital, y después completándose cada orbital con otro electrón hasta alcanzar los 6 electrones totales. Luego, el sodio, Na, posee un electrón desapareado, el $3s^1$, el carbono, C, y silicio, Si, dos electrones desapareados cada uno, los $2p_x^1$ y $2p_y^1$ para el carbono, y los $3p_x^1$ y $3p_y^1$ para el Si, no presentando ningún electrón desapareado el neón, Ne.

c) Potencial de ionización es la energía que hay que suministrar a un átomo neutro, en estado gaseoso y en estado electrónico fundamental, para arrancarle el electrón más externo y convertirlo en un catión monopositivo, gaseoso y en su estado electrónico fundamental.

Esta es una propiedad periódica que aumenta al avanzar en un período de izquierda a derecha y disminuye al bajar en un grupo. El aumento en los períodos se debe a que al avanzar en él, el electrón que se va ganando, electrón diferenciador, se sitúa en el mismo nivel energético, y como el núcleo va incrementando también su carga positiva con un protón por cada lugar que se avanza, la fuerza atractiva núcleo-electrón es cada vez más intensa, necesiándose por ello, más energía para arrancar el último electrón al avanzar en un período.

La disminución en un grupo se debe a que, aunque aumenta la carga nuclear al bajar en el grupo, el último electrón se sitúa cada vez en un orbital más alejado, siendo la fuerza atractiva núcleo-electrón más externo cada vez más débil, necesiándose por ello menos energía para arrancarlo. Luego:

P.I. (Na) < P.I. (Si) < P.I. (C) < P.I. (Ne).

d) Se considera el radio atómico como la mitad de la distancia entre los núcleos de dos átomos iguales enlazados entre sí.

Es también una propiedad periódica que disminuye al avanzar en un período de izquierda a derecha y aumenta al bajar en un grupo. La disminución del radio atómico al avanzar en un período se debe a que, al ir aumentando la carga nuclear y situarse el electrón diferenciador en el mismo nivel energético, la fuerza atractiva núcleo-electrones va aumentando y se va produciendo una contracción en el volumen atómico y, por tanto, una disminución del radio del átomo.

El aumento al bajar en un grupo se debe a que, a pesar de aumentar la carga nuclear del átomo, los electrones se va situando en niveles cada vez más alejados del núcleo, lo que provoca una disminución de la fuerza atractiva núcleo-electrones y se produce una dilatación del volumen atómico, es decir, un aumento del radio atómico. Luego: radio (Ne) < radio (C) < radio (Si) < radio (Na).

CUESTIÓN 2.- Considera la reacción química siguiente: $2 \text{Cl} (\text{g}) \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g})$.

Contesta de forma razonada:

- ¿Qué signo tiene la variación de entalpía de dicha reacción?
- ¿Qué signo tiene la variación de entropía de esta reacción?
- ¿La reacción será espontánea a temperaturas altas o bajas?
- ¿Cuánto vale ΔH de la reacción, si la energía de enlace Cl – Cl es $243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$?

Solución:

a) En la reacción se ha formado un mol de moléculas de cloro a partir de dos moles de átomos de cloro. Por haberse formado un mol de enlaces sin romperse otros, la variación entálpica de la reacción es negativa, $\Delta H < 0$.

b) Al pasarse de dos moles de átomos gaseosos de cloro a un mol de moléculas gaseosas de cloro, se ha producido un aumento del orden, por lo que la variación de entropía es negativa.

c) Por ser la variación de entalpía y entropía negativas, la reacción es espontánea a bajas temperaturas, pues en estas condiciones se cumple siempre que $|\Delta H|$, valor absoluto de la variación de entalpía, es mayor que $|T \cdot \Delta S|$, valor absoluto del producto de la temperatura absoluta por la variación de entropía y, por tanto, $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$, condición de espontaneidad.

d) Como la variación de entalpía de una reacción puede obtenerse a partir de las entalpías de enlace de reactivos y productos, es decir, $\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_{\text{enlaces rotos}} - \sum b \cdot \Delta H_{\text{enlaces formados}}$, y según se aprecia en la reacción no se ha roto ningún enlace, el valor de la entalpía de la reacción es el valor de la entalpía de enlace Cl – Cl cambiado de signo, es decir, $\Delta H_r^\circ = -243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

CUESTIÓN 3.- Considerando la reacción $2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3 (\text{g})$, razona si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.

- Un aumento de la presión conduce a una mayor producción de SO_3 .
- Una vez alcanzado el equilibrio, dejan de reaccionar las moléculas de SO_2 y O_2 entre sí.
- El valor de K_p es superior al de K_c a temperatura ambiente.
- La expresión de la constante de equilibrio en función de las presiones parciales es:
 $K_p = p^2 (\text{SO}_2) \cdot p (\text{O}_2) / p^2 (\text{SO}_3)$

DATO: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

a) Verdadera. Un aumento de la presión provoca una disminución del volumen del recipiente, y esta disminución de capacidad, hace que el equilibrio se desplace en el sentido en el que aparece un menor número de moles, hacia la derecha, lo que provoca un aumento de la producción de SO_3 .

b) Falsa. El equilibrio que se obtiene es dinámico, por lo que siguen reaccionando SO_2 y O_2 para dar SO_3 , y descomponiéndose, a la misma velocidad, moléculas de SO_3 para producir SO_2 y O_2 .

c) Falsa. La relación entre K_p y K_c es: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, y como $\Delta n = \text{moles de productos} - \text{moles de reactivos} = 2 - 3 = -1$, resulta para la relación anterior: $K_p = \frac{K_c}{R \cdot T}$, de donde se deduce claramente que al ser $R \cdot T > 1$, K_p será siempre inferior a K_c a temperatura ambiente.

d) Falsa. La constante de equilibrio en función de las presiones parciales se obtiene siempre dividiendo las presiones parciales de los productos entre las de los reactivos, permaneciendo constante mientras no cambie la temperatura. La relación de la constante de equilibrio K_p con las presiones

parciales de productos y reactivos es: $K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}$. La propuesta es la constante de equilibrio K_p

para la reacción inversa.

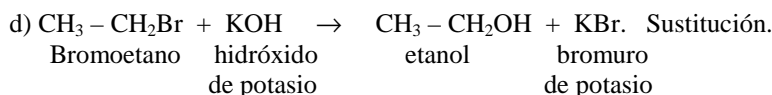
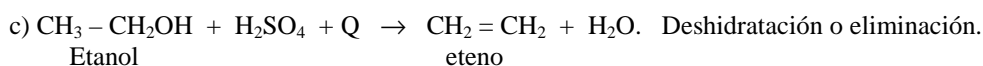
CUESTIÓN 5.- Completa las siguientes reacciones químicas, indica en cada caso de que tipo de reacción se trata y nombra todos los reactivos que intervienen y los productos orgánicos resultantes:

- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow$
- $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow$
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Q} \rightarrow$
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{Br} + \text{KOH} \rightarrow$

Solución:

a) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ Esterificación.
Ácido propanoico methanol propanoato de metilo

b) $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2\text{Br}$. Adición
Eteno bromo 1,2-dibromoetano



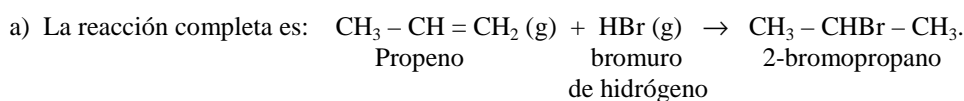
OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Sea la reacción: $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2 (\text{g}) + \text{HBr} (\text{g}) \rightarrow \text{Productos} (\text{g})$:

- Completa la reacción e indica el nombre de los reactivos y del producto mayoritario.
- Calcula ΔH de la reacción.
- Calcula la temperatura a la que la reacción será espontánea.

DATOS: $\Delta S_r^\circ = -114,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ (\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2) = 20,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ (\text{HBr}) = -36,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ (\text{Producto mayoritario}) = -95,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:



b) La variación de entalpía de la reacción se obtiene de la expresión:

$$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ producto} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = \Delta H_f^\circ (\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_3\text{H}_6) - \Delta H_f^\circ (\text{HBr});$$

$$\Delta H_r^\circ = -95,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - [20,4 + (-36,4)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -79,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

c) Una reacción es espontánea cuando $\Delta G < 0$, y se encuentra en equilibrio cuando $\Delta G = 0$. Si se iguala a cero la expresión de la energía libre de Gibbs, se despeja la temperatura, se sustituyen valores y se opera se obtiene el valor de T, por debajo del cuál, debido a que ΔH y ΔS son negativos, la reacción es

espontánea: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 0 \Rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-79,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{-114,5 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 695,2 \text{ K}$

Resultado: b) $\Delta H_r^\circ = -79,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) T inferior a 695,2 K.

OPCIÓN B

PROBLEMA 2.- Se tiene una disolución de ácido nítrico de pH 2,30.

- Determina el número de moles de ión nitrato en disolución sabiendo que el volumen de la misma es de 250 mL.
- Calcula la masa de hidróxido de sodio necesaria para neutralizar 25 mL de la disolución anterior.
- Determina el pH de la disolución obtenida al añadir 25 mL de hidróxido de sodio 0,001 M a 25 mL de la primera disolución de ácido nítrico, suponiendo que los volúmenes son aditivos.

DATOS: $A_r (\text{Na}) = 23 \text{ u}$; $A_r (\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r (\text{H}) = 1 \text{ u}$.

Solución:

a) Por tratarse de un ácido muy fuerte se encuentra totalmente disociado en sus iones, por lo que la concentración de estos en disolución es la del ácido, es decir: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_3^-] = [\text{HNO}_3] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,30} = 10^{0,70} \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Los moles de ácido, y por tanto, los de ión nitrato, contenidos en los 250 mL de disolución son:
 $n(\text{NO}_3^-) = M \cdot V = 5 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,25 \text{ L} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$.

b) La reacción de neutralización ajustada es: $\text{NaOH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, en la que se aprecia como 1 mol de ácido nítrico reacciona con 1 mol de base hidróxido de sodio, por lo que, los moles de ácido contenidos en los 25 mL de disolución, son los moles de base necesarios para alcanzar la

neutralización del ácido, y de estos moles se obtiene la masa de hidróxido multiplicando por su masa molar:

$n(\text{HNO}_3) = M \cdot V = 5 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \cancel{\text{L}^{-1}} \cdot 0,025 \cancel{\text{L}} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ moles de ácido} = \text{moles de base}$,
a los que corresponde la masa: $1,25 \cdot 10^{-4} \cancel{\text{moles NaOH}} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \cancel{\text{mol NaOH}}} = 0,005 \text{ g NaOH}$.

c) Los moles de ácido contenidos en los 25 mL de la disolución inicial son $1,25 \cdot 10^{-4}$, y los de base contenidos en 25 mL de disolución 0,001 M son: $n(\text{NaOH}) = M \cdot V = 0,001 \text{ moles} \cdot \cancel{\text{L}^{-1}} \cdot 0,025 \cancel{\text{L}} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ moles}$. Al ser superior los moles de ácido, se neutraliza toda la base y sobran $1,25 \cdot 10^{-4} - 2,5 \cdot 10^{-5} = 10^{-4}$ moles de HNO_3 , que al encontrarse disueltos en un volumen de 50 mL, proporciona a la

disolución la concentración: $M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{10^{-4} \text{ moles}}{0,050 \text{ L}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, que es la concentración de

protones en la disolución por tratarse de un ácido muy fuerte, siendo el pH:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 2 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 2 = 3 - 0,30 = 2,7.$$

Resultado: a) $n(\text{NO}_3^-) = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$; b) 0,005 g NaOH; c) pH = 2,7.