

OPCIÓN A

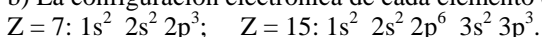
CUESTIÓN 1.- Los elementos de número atómico 7 y 15 pertenecen al mismo grupo de la tabla periódica.

- Identifica a estos elementos.
- Indica sus configuraciones electrónicas.
- Justifica, en función de su configuración electrónica, que:
 - El elemento de número atómico 7 actúe con valencia 3.
 - El elemento de número atómico 15 actúe con valencias 3 y 5.

Solución:

a) Los elementos son nitrógeno, ($Z = 7$), y fósforo, ($Z = 15$).

b) La configuración electrónica de cada elemento es:



c1) Por tratarse de dos elementos no metálicos, sus enlaces covalentes, en la formación de compuestos, implica la compartición de pares de electrones. El elemento de $Z = 7$, el nitrógeno, puede unir uno de sus átomos a tres átomos de otro elemento, compartiendo los 3 electrones 2p en la formación de 3 enlaces covalentes sencillos, adquiriendo así la configuración electrónica estable del siguiente gas noble, argón, actuando, por tanto, con valencia 3.

c2) El elemento de $Z = 15$, el fósforo, con configuración electrónica en su capa de valencia igual a la del nitrógeno, tiene la particularidad de poder promocionar uno de los electrones 3s al orbital 3d, por lo que, al disponer el átomo ahora de 5 electrones desapareados, puede actuar con valencia 3 y 5 en la formación de sus compuestos.

PROBLEMA 3.- Calcula la constante de disociación del HNO_2 si una disolución 0,1 M presenta un $\text{pH} = 2,2$.

Solución:

Si el pH de la disolución es 2,2, la concentración de iones oxonios, H_3O^+ , es:

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,2} = 10^{0,8} \cdot 10^{-3} = 6,31 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, que es también la concentración del anión nitrito, NO_2^- . Luego, la concentración del ácido nitroso en el equilibrio es la inicial, 0,1 M, menos la disociada, 0,00631 M, resultando: $[\text{HNO}_2] = 0,1 - 0,00631 = 0,094 \text{ M}$.

Llevando estos valores de concentración a la constante de equilibrio del ácido se tiene:

$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{6,31 \cdot 10^{-3} \cdot 6,31 \cdot 10^{-3} \text{ M}^2}{0,094 \text{ M}} = 4,24 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

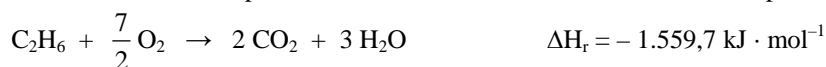
Resultado: $K_a = 4,24 \cdot 10^{-4}$.

PROBLEMA 5.- Sabiendo que las entalpías de combustión del etano (g) y eteno (g) son: $-1.559,7$ y $-1.410,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente, y que las entalpías de formación del agua (l) y dióxido de carbono (g) son $-285,8$ y $-393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente:

- Calcula las entalpías de formación del etano y eteno.
- La variación de entalpía para el proceso: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$.
- Para el proceso anterior la variación de entropía es de $-110,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Razona sobre la espontaneidad del proceso.

Solución:

Las ecuaciones correspondientes a la combustión de cada una de las especies son:

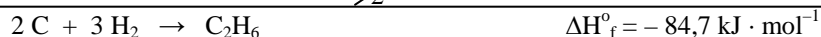
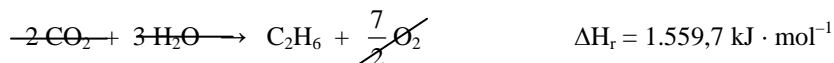


Las correspondientes ecuaciones de obtención del dióxido de carbono y agua son:

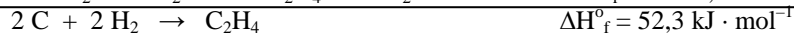
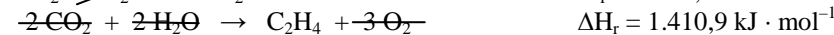
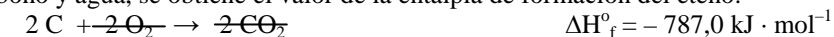




a) Multiplicando las ecuaciones de formación del dióxido de carbono y agua por 2 y 3, respectivamente, incluidas sus entalpías de formación, invirtiendo la ecuación de combustión del etano, cambiando el signo a su entalpía, y sumando las tres ecuaciones, ley de Hess, se obtiene la ecuación y entalpía de formación del etano:



Procediendo de igual forma, pero multiplicando por 2 las ecuaciones de formación del dióxido de carbono y agua, se obtiene el valor de la entalpía de formación del eteno:



b) En el proceso de hidrogenación del eteno, el hidrógeno no posee entalpía estándar de formación por ser un elemento simple, por lo que la entalpía de la reacción es la diferencia entre la entalpía de formación del etano, producto que se obtiene, y la del eteno, reactivo del que se parte, es decir: $\Delta\text{H}_r^\circ = \sum a \cdot \Delta\text{H}_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta\text{H}_f^\circ \text{ reactivos} = \Delta\text{H}_f^\circ [\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})] - \Delta\text{H}_f^\circ [\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})] = -84,7 - 52,3 = -137,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

c) La espontaneidad de un proceso viene determinado por su variación de energía libre de Gibbs. Esta variación de energía libre se determina por la expresión: $\Delta\text{G} = \Delta\text{H} - \text{T} \cdot \Delta\text{S}$, y si dicha variación es menor que cero, es decir, $\Delta\text{G} < 0$, el proceso es espontáneo.

Para el proceso anterior, tanto la entalpía de reacción como la entropía son negativos, de donde se deduce que, si el valor absoluto de ΔH es mayor que el valor absoluto del término $\text{T} \cdot \Delta\text{S}$, el proceso de hidrogenación es espontáneo por cumplirse que $\Delta\text{G} < 0$. Como en efecto, $|\Delta\text{H}| > |\text{T} \cdot \Delta\text{S}|$, la hidrogenación del eteno es espontánea.

Resultado: a) $\Delta\text{H}_f^\circ = 52,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta\text{H}_r^\circ = 52,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $\Delta\text{H}_r^\circ = -137 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; c) Espontánea

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Utilizando la teoría de Lewis:

- Representa la estructura de la molécula de ácido nítrico.
- Indica los tipos de enlace covalente que se presentan.

Solución:

a) Para representar la estructura de Lewis del ácido nítrico, se determinan los electrones de valencia, **n**, de cada átomo de la molécula para tener configuración de gas noble; los electrones de valencia, **v**, de cada átomo de la molécula; los electrones compartidos, **c**, entre los átomos de la molécula y los electrones libres, **s**, de cada átomo de la molécula.

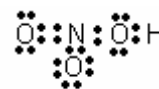
$$\text{Electrones } \mathbf{n} = 8 \text{ e}^- (\text{N}) + 3 \cdot 8 \text{ e}^- (\text{O}) + 2 \text{ e}^- (\text{H}) = 34 \text{ e}^-$$

$$\text{Electrones } \mathbf{v} = 5 \text{ e}^- (\text{N}) + 3 \cdot 6 \text{ e}^- (\text{O}) + 1 \text{ e}^- (\text{H}) = 24 \text{ e}^-$$

$$\text{Electrones } \mathbf{c} = \mathbf{n} - \mathbf{v} = 34 - 24 = 10 \text{ e}^- (5 \text{ pares}).$$

$$\text{Electrones } \mathbf{s} = \mathbf{v} - \mathbf{c} = 24 - 10 = 14 \text{ e}^- (7 \text{ pares}).$$

Distribuyendo los electrones determinados alrededor del átomo central, N, y los otros átomos de la molécula, se obtiene la estructura de Lewis de la misma:



b) En la molécula se presentan cuatro enlaces covalente sencillo σ , tres entre el átomo de N y cada uno de los O, uno entre un átomo de O y el H, y un enlace covalente π entre el átomo de N y uno de los O.

CUESTIÓN 4.- Justifica, mediante los equilibrios apropiados y sin necesidad de cálculos numéricos, si las disoluciones acuosas de las siguientes sustancias tendrán pH ácido, básico o neutro.

- Cianuro sódico, $K_a(\text{HCN}) = 4,8 \cdot 10^{-10}$.**
- Nitrato potásico.**
- Nitrato amónico, $K_b(\text{NH}_3) = 1,7 \cdot 10^{-5}$.**

Solución:

Las tres sales se encuentran disociadas en disolución acuosa, y solo las constituidas por un ácido débil-base fuerte, KCN, o ácido fuerte-base débil, NH_4NO_3 , pueden hidrolizarse y dar a la disolución un carácter ácido o básico.

a) El anión cianuro, CN^- , base conjugada relativamente fuerte del ácido débil HCN, se hidroliza según el equilibrio $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$, incrementando la concentración de iones hidróxidos, por lo que, la disolución presenta un pH básico.

b) Tanto el catión potasio como el anión nitrato, son el ácido y base conjugados muy débiles de los correspondientes base y ácido muy fuertes, por lo que no se hidrolizan y dan a la disolución un pH neutro.

c) El catión amonio, ácido conjugado fuerte de la base débil amoníaco, se hidroliza según el equilibrio $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$, aumentando la concentración de iones oxonios, por lo que el pH de la disolución es ácido.

PROBLEMA 5.- Para valorar una muestra de nitrito de potasio impuro se disuelve ésta en 100 mL de agua, se acidula con ácido sulfúrico y se valora con KMnO_4 0,1 M, gastándose 5 mL de la misma. Sabiendo que el nitrito pasa a nitrato y que el permanganato a ión Mn^{2+} :

- Escribe y ajusta por el método del ión-electrón la reacción redox que tiene lugar.**
- Determina el porcentaje de nitrito de potasio en la muestra inicial, si su masa era de 0,125 g.**

DATOS: $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{Mn}) = 55 \text{ u}$; $A_r(\text{K}) = 39 \text{ u}$.

Solución:

a) Las correspondientes semirreacciones redox son:

Semirreacción de oxidación: $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+$;

Semirreacción de reducción: $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$.

Multiplicando la ecuación de oxidación por 5 y la de reducción por 2, se igualan los electrones intercambiados y se anulan al sumar, obteniéndose la ecuación iónica ajustada:

$$5 \text{NO}_2^- + 5 \text{H}_2\text{O} - 10 \text{e}^- \rightarrow 5 \text{NO}_3^- + 10 \text{H}^+;$$

$$2 \text{MnO}_4^- + 16 \text{H}^+ + 10 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O}.$$

$5 \text{NO}_2^- + 2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ \rightarrow 5 \text{NO}_3^- + 2 \text{Mn}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$, y llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, teniendo presente que los 6H^+ corresponden a $3 \text{H}_2\text{SO}_4$ y que hay que completar con sulfato de potasio, se obtiene la ecuación ajustada:

$$5 \text{KNO}_2 + 2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5 \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{MnSO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$$

b) La ecuación indica que por cada 2 moles de permanganato de potasio reaccionan 5 moles de nitrito de potasio, por lo que, determinando los moles de permanganato consumidos, se puede determinar los de nitrito potásico en la muestra. Moles de KMnO_4 : $n = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,005 \text{ L} = 5 \cdot 10^{-4}$

moles, luego, los moles de nitrito de potasio en la muestra son $5 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{5}{2} = 1,25 \cdot 10^{-3}$ moles, a los que

corresponden la masa $0,00125 \text{ moles} \cdot \frac{85 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,106 \text{ g}$.

Multiplicando por 100 el cociente entre la masa de nitrito potásico y la masa de mineral, se obtiene el porcentaje de nitrito en la muestra: $\frac{0,106}{0,125} \cdot 100 = 84,8 \%$.

Resultado: b) 84,8 %.