

BLOQUE PRIMERO

1.- Razona si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- Ar y S^{2-} tienen la misma configuración electrónica.
- Ar y S^{2-} tienen el mismo número de protones.
- Ar tiene mayor energía de ionización que S.

Solución:

a) Verdadera. El ión S^{2-} procede de un átomo de azufre, S, que ha ganado dos electrones para adquirir la configuración electrónica del gas noble más próximo, Ar. Estos elementos se encuentran en el mismo período, el 3º ($n = 3$), y en distintos grupos, en el 16 (4 electrones 3p) el S y en el 18 (6 electrones 3p) el Ar. Como al pasar de un grupo al siguiente, en el mismo período, los átomos ganan, además de un protón en el núcleo, un electrón en la corteza, es fácil comprender que el ión S^{2-} , con dos electrones más que el átomo de S, posee el mismo número de electrones, y por ello, la misma configuración electrónica que el gas noble Ar, es decir, son especies isoelectrónicas.

b) Falsa. Como se ha expuesto en el apartado anterior, los átomos de los elementos de un mismo período ganan un electrón, en la corteza, y un protón, en el núcleo, cuando se avanza en el período y se pasa de un grupo al siguiente, pero como en este caso no se avanza en el período, sino que un átomo de S gana dos electrones, los protones del núcleo permanecen constante y con 2 protones menos que el Ar.

c) Verdadera. Energía de ionización es la energía que hay que comunicar a un átomo gaseoso, neutro y en su estado electrónico fundamental, para arrancarle el último electrón de su nivel de valencia y convertirlo en un ión monopositivo gaseoso y en estado electrónico fundamental. Esta es una propiedad periódica que aumenta al avanzar en un período; la razón se encuentra en que al avanzar en el período crece la carga nuclear, y al ir situándose el electrón que se incorpora en el mismo nivel energético, la fuerza atractiva núcleo-último electrón crece y se hace necesario más energía para arrancarlo, es decir, la energía de ionización aumenta. Luego, E. I. (Ar) > E. I. (S).

3.- Dadas las siguientes reacciones:



Razona el efecto que las siguientes modificaciones tienen sobre los equilibrios anteriores:

- Una disminución del volumen en la reacción 1.
- Un aumento de la presión en la en la reacción 2
- Un aumento de la temperatura en la reacción 2.

Solución:

a) Por ser un equilibrio heterogéneo el sólido no se incluye en la constante de equilibrio por ser constante su concentración. Si en el equilibrio 1 se disminuye el volumen, ese descenso en la capacidad del reactor hace que el equilibrio se desplace en el sentido en el que aparece menos cantidad de materia gaseosa, es decir, un menor número de moles gaseosos, hacia la izquierda.

b) Un aumento de la presión provoca una disminución en el volumen del reactor, por lo que el efecto es el mismo que el del apartado anterior, pero como el número de moles es el mismo en ambos miembros de la ecuación química, el equilibrio no sufre variación.

c) Si se aumenta la temperatura se suministra calor al sistema, por lo que este evoluciona en el sentido en el que se consume el calor suministrado, en el sentido endotérmico, hacia la derecha. En este caso el valor de la constante de equilibrio se modifica.

5.- Un compuesto orgánico está formado por carbono, hidrógeno y oxígeno. 1,0 g ocupa un volumen de 1 L a 333 mm de Hg y 200 °C. Por combustión de 10 g del compuesto se obtienen 0,455 moles de CO_2 y 0,455 moles de agua. Calcula la fórmula empírica y molecular del compuesto.

DATOS: $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

$$M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

A partir del gramo de sustancia y el volumen que ocupa en las condiciones dadas se halla la masa molar del compuesto:

$$P \cdot V = \frac{\text{masa}}{M} \cdot R \cdot T \Rightarrow M = \frac{\text{masa} \cdot R \cdot T}{P \cdot V} = \frac{1 \text{ g} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 473 \text{ K}}{333 \text{ mm-Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm-Hg}} \cdot 1 \text{ L}} = 88,52 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

En la combustión del compuesto todo el carbono pasa a CO_2 , todo el hidrógeno a H_2O , y el oxígeno, junto al atmosférico, a CO_2 y H_2O . Las masas de carbono e hidrógeno se obtienen de los moles de CO_2 y H_2O , y la de oxígeno, restando a la masa de compuesto que se quema la suma de las masas de carbono e hidrógeno obtenidas.

$$\text{Los gramos de C e H que se obtienen son: } 0,455 \text{ moles } \text{CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } \text{CO}_2} \cdot \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = 5,46 \text{ g C};$$

$$0,455 \text{ moles } \text{H}_2\text{O} \cdot \frac{2 \text{ moles H}}{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} = 0,91 \text{ g H, y los gramos de oxígeno } 10 - 5,46 - 0,91 = 3,63 \text{ g}.$$

Los moles de cada elemento, si son números enteros, son los subíndices de la fórmula del compuesto, y si son decimales se dividen por el menor de ellos para convertirlos en entero:

$$\text{C: } 5,46 \text{ g C} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} = 0,455 \text{ moles}; \quad \text{H: } 0,91 \text{ g H} \cdot \frac{1 \text{ mol H}}{1 \text{ g H}} = 0,91 \text{ moles H}$$

$$\text{O: } 3,63 \text{ g O} \cdot \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} = 0,23 \text{ moles O}.$$

$$\text{Dividiéndolos por el menor de ellos: C: } \frac{0,455}{0,23} = 1,97 = 2; \quad \text{H: } \frac{0,91}{0,23} = 3,95 = 4; \quad \text{O: } \frac{0,23}{0,23} = 1,$$

por lo que la fórmula empírica del compuesto es $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.

La fórmula molecular del compuesto orgánico contiene n veces a la fórmula empírica $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$, y su masa molar es n veces mayor, es decir: $M[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n] = n \cdot M(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})$.

Como la masa molar de la fórmula empírica es $M(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, y la de la fórmula molecular es $M[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n] = 88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, el valor de n se obtiene despejándolo de la relación anterior, sustituyendo las variables por sus valores y operando:

$$M[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n] = n \cdot M(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) \Rightarrow n = \frac{M[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n]}{M(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})} = \frac{88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2$$

La fórmula molecular del compuesto es, por tanto, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

Resultado: a) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$; b) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

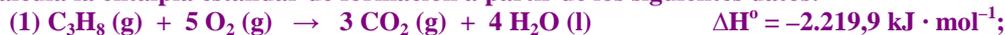
6.- Nombra o formula los compuestos: HgS ; CaO_2 ; H_2MnO_4 ; $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$; $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{O} - \text{CH}_3$; silano; hidróxido de níquel; hidrogenosulfito de hierro (II); 1,2-dibromopropano; anhídrido acético.

Solución:

Sulfuro de mercurio (II); Óxido de calcio; Ácido permangánico; 2-butanona; 1-metiletil metil éter (isopropil metil éter); SiH_4 ; $\text{Ni}(\text{OH})_2$; $\text{Fe}(\text{HSO}_3)_2$; $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CHBr} - \text{CH}_3$; $\text{CH}_3 - \text{COOOC} - \text{CH}_3$.

SEGUNDO BLOQUE

7.- a) Calcula la entalpía estándar de formación a partir de los siguientes datos:

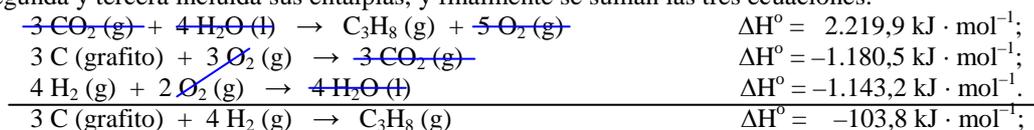


b) Indica en que ley se basa para hacer dicho cálculo y defínela.

c) Justifica si la reacción de formación de propano será o no espontánea a cualquier temperatura.

Solución:

a) Se invierte la primera ecuación y se le cambia el signo a su entalpía; se multiplica por 3 y por 4 la segunda y tercera incluida sus entalpías, y finalmente se suman las tres ecuaciones:



b) El cálculo se base en la ley de Hess que dice: “si una reacción química puede realizarse a través de varios caminos o etapas, su variación de entalpía puede determinarse sumando las entalpías de las reacciones intermedias”.

c) La espontaneidad de una reacción la da su variación de entalpía libre de Gibbs, que se obtiene de la expresión $\Delta G^\circ = \Delta H - T \cdot \Delta S$. Si $\Delta G^\circ < 0$ la reacción es espontánea y si tiene otro valor no lo es.

Como por pasarse de cuatro moles de gas a uno se produce un reordenamiento molecular y, por consiguiente, una disminución de entropía, es decir, $\Delta S < 0$ (negativo), a partir de un determinado valor de la temperatura el producto ($-T \cdot \Delta S$), positivo, será mayor que el valor absoluto de ΔH y, el valor de $\Delta G^\circ > 0$, por lo que la reacción no es espontánea a cualquier temperatura. Para este caso la reacción es espontánea a bajas temperaturas, pues en estas condiciones ($-T \cdot \Delta S$), positivo, es más pequeño que el valor absoluto de ΔH y, por ello, $\Delta G^\circ < 0$.

Resultado: a) $\Delta\text{H}_f^\circ = -103,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; c) No.

8.- El pentacloruro de fósforo se disocia según: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, siendo el valor de K_c $7,93 \cdot 10^{-3}$ a 200°C . Calcula:

a) El grado de disociación a dicha temperatura si en un matraz de un litro se introducen 3,125 g de PCl_5 .

b) El grado de disociación si al introducir los 3,125 g de PCl_5 el matraz estaba previamente lleno de cloro en condiciones normales.

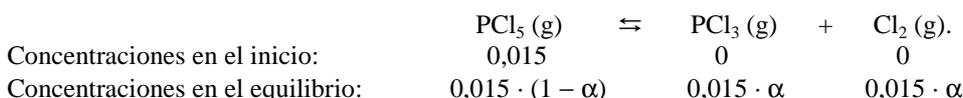
DATOS: $A_r(\text{P}) = 31 \text{ u}$.

Solución:

$$M(\text{PCl}_5) = 208,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{a) La concentración del } \text{PCl}_5 \text{ es: } M = \frac{3,125 \text{ g } \cancel{\text{PCl}_5}}{208,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,015 \text{ M}.$$

Siendo α el grado de disociación del PCl_5 , las concentraciones en el inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:



que sustituidas en la constante de equilibrio K_c , preparando y resolviendo la ecuación de segundo grado que resulta, se tiene el valor de α .

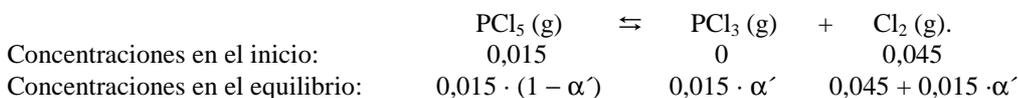
$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} \Rightarrow 7,93 \cdot 10^{-3} = \frac{0,015^2 \cdot \alpha^2}{0,015 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow 0,225 \cdot \alpha^2 + 0,119 \cdot \alpha - 0,119 = 0, \text{ que produce}$$

para α el valor válido: $\alpha = 0,5089$, que expresado en tanto por ciento es $\alpha = 50,89\%$.

b) Si el reactor se encuentra lleno de cloro, en condiciones normales, los moles que contiene son:

$$1 \text{ L } \cancel{\text{Cl}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{Cl}_2}{22,4 \text{ L}} = 0,045 \text{ moles } \text{Cl}_2, \text{ y siendo } \alpha' \text{ el nuevo grado de disociación del } \text{PCl}_5, \text{ las}$$

concentraciones de las especies que se introducen en el reactor son: $[\text{PCl}_5] = 0,015 \text{ M}$ y $[\text{Cl}_2] = 0,045 \text{ M}$, y las concentraciones de todas las especies al inicio y en el equilibrio son:



que llevadas a la constante de equilibrio K_c , preparando y resolviendo la ecuación de segundo grado que resulta, se tiene el valor de α .

$$K_c = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]} \Rightarrow 7,93 \cdot 10^{-3} = \frac{0,015 \cdot \alpha' \cdot (0,045 + 0,015 \cdot \alpha')}{0,015 \cdot (1 - \alpha')} \Rightarrow 0,225 \cdot \alpha'^2 + 0,794 \cdot \alpha' - 0,119 = 0$$

que produce para α' el valor válido: $\alpha' = 0,1444$, que expresado en tanto por ciento es $\alpha' = 14,44 \%$.

Resultado: a) $\alpha = 50,89 \%$; b) $\alpha = 14,44 \%$.