

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Razona sobre la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

- El número máximo de electrones que tienen número cuántico $n = 4$ es de 8.
- En los orbitales 3d sólo puede haber 3 electrones.
- Si en los orbitales 2p se colocan 4 electrones no habrá ninguno desapareado.
- En un mismo orbital dos electrones se diferencian por su número cuántico m .

Solución:

a) Falsa. La configuración electrónica de un átomo de un elemento con el 4º nivel energético completo es $4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$, siendo 32 el número de electrones con número cuántico principal $n = 4$.

b) Falsa. Existen 5 orbitales 3d en cada uno de los cuales pueden situarse 2 electrones, siendo 10 el número total de electrones que caben en los orbitales 3d.

c) Falsa. Al existir 3 orbitales 2p, si se colocan en ellos 4 electrones dos quedarán apareados y los otros dos desapareados. Ha de cumplirse la regla de máxima multiplicidad de espín o de Hund.

d) Si el orbital es degenerado (p, d o f) y cada electrón se ubica en uno de ellos, la afirmación es verdadera. Pero si el orbital no es degenerado (s) o los dos electrones se ubican en uno de los orbitales degenerados, la diferencia entre ellos no es debida al número cuántico m_l sino al m_s .

CUESTIÓN 2.- En la reacción $3 A + 2 B \rightarrow 5 C$ a una determinada temperatura:

- Expresa la ecuación de velocidad de reacción en función del reactivo A y del producto C. Indica sus unidades.
- La ecuación cinética para esta reacción es $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$. Indica el orden total de la reacción, los órdenes parciales y las unidades de la constante cinética k.

Solución:

a) La velocidad de reacción es la variación de la concentración de los reactivos por unidad de tiempo. Para la reacción propuesta, la velocidad respecto al reactivo A, cuya concentración disminuye, y para el reactivo C, cuya concentración aumenta, es: $v = -\frac{1}{3} \cdot \frac{d[A]}{dt}$ y $v = \frac{1}{5} \cdot \frac{d[C]}{dt}$.

Por corresponder la velocidad a una variación de la concentración en la unidad de tiempo, sus unidades son $\text{moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

b) El orden total de una reacción es la suma de los exponentes a los que se encuentran elevadas las concentraciones de los reactivos en la expresión de su ecuación cinética, y el orden respecto de cada reactivo, el exponente al que se encuentra elevada su concentración.

Por tanto, el orden total de la reacción es 3, respecto del reactivo A 1 y respecto al reactivo B 2.

Despejando k de la expresión de la velocidad y sustituyendo las variables por sus unidades, se obtiene las unidades de la constante cinética:

$$k = \frac{v}{[A] \cdot [B]^2} = \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

PROBLEMA 2.-Calcula:

- El pH de una disolución 0,2 M de ácido metanoico. ($K_a = 10^{-4}$).
- El pH y el grado de disociación del ácido fórmico cuando a 40 mL de dicha disolución se le añaden 10 mL de HNO_3 0,05 M.

Solución:

a) Siendo α al grado de disociación, las concentraciones en el equilibrio de las distintas especies son:

Concentración en el equilibrio: $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 $0,2 \cdot (1 - \alpha) \qquad \qquad \qquad 0,2 \cdot \alpha \qquad \qquad \qquad 0,2 \cdot \alpha$
que sustituidas en la constante de acidez del ácido y operando:

$$K_a = \frac{[HCOO^-] \cdot [H_3O^+]}{[HCOOH]} \Rightarrow 10^{-4} = \frac{(0,2)^2 \cdot \alpha^2}{0,2 \cdot (1-\alpha)} \Rightarrow 0,2 \cdot \alpha^2 + 10 \cdot \alpha - 10^{-4} = 0, \text{ que resuelta produce}$$

para α el valor: $\alpha = 0,022$ que expresado en tanto por ciento es $\alpha = 2,2 \%$.

La concentración de iones H_3O^+ para calcular el pH es: $[H_3O^+] = 0,2 \cdot 2,2 \cdot 10^{-2} = 4,4 \cdot 10^{-3}$.

El pH de la disolución es: $pH = -\log 4,4 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 4,4 = 3 - 0,64 = 2,36$.

b) Los moles iniciales de ácido metanoico en los 40 mL son:

$n = M \cdot V = 0,2 \text{ moles} \cdot 0,04 \text{ L} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$, que al estar ionizado un 2,2 %, indica que en el equilibrio hay $8 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3} \cdot 0,022 = 7,824 \cdot 10^{-3}$ moles de ácido sin ionizar y $8 \cdot 10^{-3} \cdot 0,022 = 1,76 \cdot 10^{-4}$ moles de $HCOO^-$ y $1,76 \cdot 10^{-4}$ moles de H_3O^+ .

Al añadir 10 mL de HNO_3 0,05 M, totalmente ionizado, los moles de H_3O^+ añadidos al equilibrio son: $n(H_3O^+) = M \cdot V = 0,05 \text{ moles} \cdot 0,01 \text{ L} = 5 \cdot 10^{-4}$ moles, que sumados a los ya existentes hacen un total de $6,76 \cdot 10^{-4}$ moles, siendo los moles de las distintas especies en el equilibrio, llamando "x" a los moles de H_3O^+ que reaccionan para producir HCOOH:

$$HCOOH + H_2O \rightarrow HCOO^- + H_3O^+$$

Moles en el equilibrio: $7,824 \cdot 10^{-3} + x$ $1,76 \cdot 10^{-4} - x$ $6,76 \cdot 10^{-4} - x$

siendo sus concentraciones al estar disueltos en un volumen total de 0,05 L:

$$[HCOOH] = \frac{(7,824 \cdot 10^{-3} + x)}{0,05} M; \quad [HCOO^-] = \frac{1,76 \cdot 10^{-4} - x}{0,05} M; \quad [H_3O^+] = \frac{6,76 \cdot 10^{-4} - x}{0,05} M;$$

que llevadas a la constante de acidez del ácido:

$$K_a = \frac{[HCOO^-] \cdot [H_3O^+]}{[HCOOH]} \Rightarrow 10^{-4} = \frac{(1,76 \cdot 10^{-4} - x) \cdot (6,76 \cdot 10^{-4} - x)}{0,05^2} = \frac{1,19 \cdot 10^{-7} - 8,52 \cdot 10^{-4} \cdot x + x^2}{7,824 \cdot 10^{-3} + x}$$

resulta la ecuación de segundo grado: $x^2 - 8,57 \cdot 10^{-4} \cdot x + 7,9 \cdot 10^{-8} = 0$, que resuelta produce la solución válida $x = 1 \cdot 10^{-4}$.

Los moles de HCOOH en el equilibrio son ahora $0,0078 + 0,0001 = 0,0079$, y como el grado de disociación, expresado en tanto por ciento, es el cociente entre los moles de HCOOH ionizados y los iniciales multiplicado por 100, el valor de éste es: $\alpha = \frac{0,008 - 0,0079}{0,008} \cdot 100 = \frac{0,0001}{0,008} \cdot 100 = 1,25 \%$.

Los moles de H_3O^+ es: $n(H_3O^+) = 6,76 \cdot 10^{-4} - 10^{-4} = 5,76 \cdot 10^{-4}$, y su concentración:

$$[H_3O^+] = \frac{5,76 \cdot 10^{-4} \text{ moles}}{0,05 \text{ L}} = 1,15 \cdot 10^{-2}, \text{ y el pH de la disolución: } pH = -\log 1,15 \cdot 10^{-2} = 1,94.$$

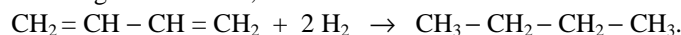
Resultado: a) pH = 2,36; b) pH = 1,94; $\alpha = 1,25 \%$.

OPCIÓN B

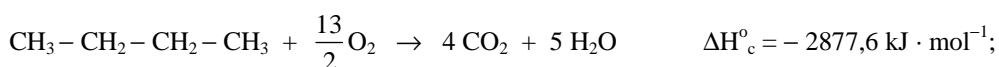
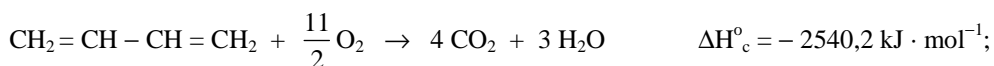
CUESTIÓN 2.-Los calores de combustión del 1,3-butadieno, butano e hidrógeno son - 2540,2; - 2877,6 y - 285,8 kJ/mol, respectivamente. Utiliza estos datos para calcular el calor de hidrogenación del 1,3-butadieno.

Solución:

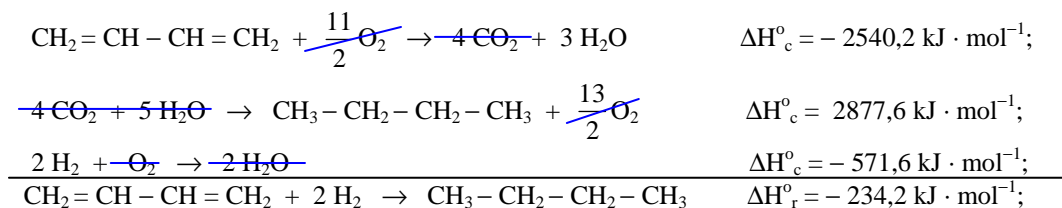
La reacción de hidrogenación del 1,3-butadieno es:



Las reacciones de combustión de las sustancias dadas son:



Aplicando la ley de Hess, es decir, multiplicando por 2 la reacción de combustión del hidrógeno, invirtiendo el sentido de la reacción de combustión del butano y sumándolas, se obtiene la reacción de hidrogenación del 1,3 - butadieno con su entalpía correspondiente:



Resultado: $\Delta H_r^\circ = -234,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

CUESTIÓN 3.- Una disolución contiene 0,150 g de ácido orgánico desconocido en agua. La valoración de esta disolución con hidróxido de sodio 0,2 M necesitan 10,4 mL de ésta para su neutralización. A partir de estos datos deduce si el ácido orgánico es:

1) propanoico; 2) propenoico; 3) etanoico.

DATOS: $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{Na}) = 23 \text{ u}$.

Solución:

Al tratarse de un ácido monoprótico, sus moles en la disolución son los mismos que los que se gastan de NaOH, por lo que conociendo los moles de base consumidos, puede determinarse la masa molar del ácido y conocer a cual de los propuestos corresponde.

Los moles de base consumidos son: $n = M \cdot V = 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,0104 \text{ L} = 0,00208 \text{ moles}$, que son los moles de ácido contenidos en la disolución.

De los moles de ácido y su masa disuelta se obtiene la masa molar del ácido:

$$\frac{\text{gramos}}{M(\text{ácido})} = \text{moles} \Rightarrow M(\text{ácido}) = \frac{\text{gramos}}{\text{moles}} = \frac{0,150 \text{ g}}{0,00208 \text{ moles}} = 72,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La masa molar obtenida corresponde al ácido propenoico.

Resultado: ácido propenoico.

PROBLEMA 2.- a) ¿Cuál es la máxima cantidad en miligramos de bromuro de calcio que se puede disolver en 4 L de agua?

b) ¿Se producirá precipitado de bromuro de calcio al mezclar 40 mL de disolución de bromuro de sodio 0,0015 M con 40 mL de disolución de cloruro de calcio 0,0015 M?

DATOS: $K_s(\text{CaBr}_2) = 3,2 \cdot 10^{-11}$; $A_r(\text{Br}) = 80 \text{ u}$; $A_r(\text{Ca}) = 40 \text{ u}$.

Solución:

$$M(\text{CaBr}_2) = 200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) El equilibrio de ionización de la sal es: $\text{CaBr}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Br}^-$.

El producto de solubilidad de la sal es: $K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Br}^-]^2 = S \cdot (2 \cdot S)^2$, y sustituyendo valores

y despejando la solubilidad S se tiene: $3,2 \cdot 10^{-11} = 4 S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{3,2 \cdot 10^{-11}}{4}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$,

que expresada en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ es: $2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{moles}}{\text{L}} \cdot \frac{200 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

b) Para saber si se produce o no precipitado se obtienen los moles de cada ión, se determinan sus concentraciones en la nueva disolución, se halla el producto iónico Q y se compara con el producto de solubilidad.

La sal y la base se encuentran totalmente ionizadas, siendo los moles de cada ión:

moles de Br^- : $n = M \cdot V = 0,0015 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,040 \text{ L} = 6 \cdot 10^{-5}$.

moles de Ca^{2+} : $n = M \cdot V = 0,0015 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,040 \text{ L} = 6 \cdot 10^{-5}$.

Las concentraciones de los iones en la disolución mezcla, en la que el volumen es 0,080 L son:

$$[\text{Br}^-] = \frac{\text{moles soluto}}{\text{litros disolución}} = \frac{6 \cdot 10^{-5} \text{ moles}}{0,08 \text{ L}} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M};$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{\text{moles soluto}}{\text{litros disolución}} = \frac{6 \cdot 10^{-5} \text{ moles}}{0,08 \text{ L}} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M};$$

El producto iónico es: $Q = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Br}^-]^2 = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot (7,5 \cdot 10^{-4})^2 \text{ M}^2 = 4,22 \cdot 10^{-10} \text{ M}^3$, que al ser mayor que el producto de solubilidad indica que se produce precipitado.

Resultado: a) S = 0,04 g · L⁻¹; b) Se produce precipitación.