

CUESTIÓN 1.- Considera los compuestos BaO, HBr, MgF₂ y CCl₄.

- Indica su nombre.
- Razona el tipo de enlace que posee cada uno.
- Explica la geometría de la molécula CCl₄
- Justifica la solubilidad en agua de los compuestos que tienen enlace covalente.

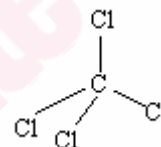
Solución:

a) BaO óxido de bario; HBr bromuro de hidrógeno; MgF₂ fluoruro de magnesio; CCl₄ tetracloruro de carbono.

b) El óxido de bario y el fluoruro de magnesio, unión de un metal con un no metal, presentan en sus compuestos enlace iónico, cediendo los metales bario y magnesio dos electrones cada uno, que son aceptados por los átomos de los no metales oxígeno y flúor. Entre los iones formados aparece una fuerza de naturaleza electrostática, el enlace iónico, que unen los iones en una red cristalina.

Las moléculas HBr, unión de un no metal con hidrógeno, y CCl₄, unión de dos no metales, presentan enlaces covalentes entre los átomos que se unen, compartiendo cada enlace un par de electrones aportados por cada átomo.

c) En la molécula CCl₄ el átomo de carbono utiliza cuatro orbitales híbridos sp³, dirigidos hacia los vértices de un tetraedro. Al no tener el átomo de carbono pares de electrones libres, los átomos de cloro se ubican en los vértices del tetraedro, siendo la geometría de la molécula tetraédrica.



d) Las moléculas HBr muy polarizadas, con carga parcial positiva sobre el hidrógeno y parcial negativa sobre el bromo, son hidratadas por las moléculas de agua desprendiendo la energía suficiente para solubilizar la sustancia.

Por el contrario, las moléculas de CCl₄, apolares debido a su geometría, son insolubles por no presentar punto activo para la hidratación.

CUESTIÓN 2.- Para la reacción en fase gaseosa $\text{CO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}$ la ecuación de velocidad es $v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$. Justifica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- La velocidad de desaparición del CO es igual que la velocidad de desaparición del NO₂.
- La constante de velocidad no depende de la temperatura porque la reacción se produce en fase gaseosa.
- El orden total de la reacción es dos.
- Las unidades de la constante de velocidad serán mol · L⁻¹ · s⁻¹.

Solución:

a) Verdadera. La velocidad de desaparición de un reactivo es el cociente entre su variación de concentración en la unidad de tiempo, multiplicado por el inverso de su coeficiente en la reacción, precedido del signo menos para que sea positiva.

Las velocidades de desaparición de los reactivos NO₂ y CO son:

$$v = -\frac{1}{1} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} \quad \text{y} \quad v = -\frac{1}{1} \frac{d[\text{CO}]}{dt}, \quad \text{que por presentar el mismo coeficiente en la reacción, es}$$

decir, tener estequiometría 1 a 1, se cumple que $-\frac{1}{1} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -\frac{1}{1} \frac{d[\text{CO}]}{dt}$.

b) Falsa. El estado físico de los reactivos no influye sobre la constante de velocidad, la cual depende directamente, según se desprende de la ecuación de Arrhenius, $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$, de la temperatura.

c) Verdadera. El orden total de una reacción es la suma de los exponentes de las concentraciones de cada uno de los reactivos en la ecuación de velocidad.

Como en la ecuación de velocidad sólo aparece la concentración de uno de los reactivos, el orden global o total de la reacción es el exponente al que aparece elevado, 2.

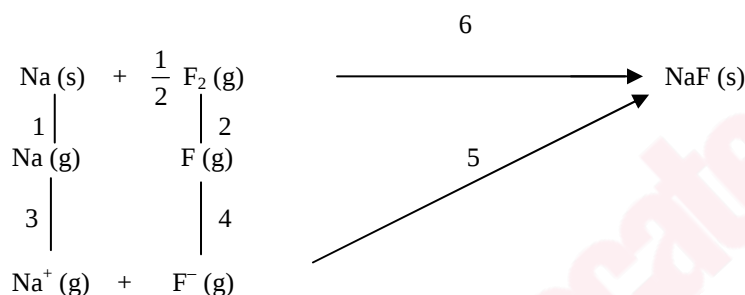
d) Falsa. Las unidades de k se obtienen despejándola de la ecuación de velocidad.

Al ser las unidades de la velocidad $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y las de la concentración $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, las unidades de la constante de velocidad son: $k = \frac{v}{[\text{NO}_2]} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2} = \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

CUESTIÓN 5.- A partir del esquema del ciclo de Born-Haber para el fluoruro de sodio:

- Nombra las energías implicadas en los procesos 1, 2 y 3.
- Nombra las energías implicadas en los procesos 4, 5 y 6.
- Justifica si son positivas las energías implicadas en los procesos 1, 2, 3, 4 y 5.
- En función de los tamaños de los iones justifica si la energía reticular del fluoruro sódico será mayor o menor, en valor absoluto, que la del cloruro de sodio. Justifica la respuesta.

Solución:



a) La 1 es la energía de sublimación del sodio; la 2 es la energía de disociación del flúor; la 3 es la energía de ionización del sodio.

b) La 4 es la afinidad electrónica; la 5 es la energía reticular; la 6 la entalpía de formación del fluoruro de sodio.

c) La 1, energía de sublimación es positiva por ser energía suministrada para pasar de sólido a gas.

La 2, energía de disociación es positiva por ser suministrada para disociar las moléculas de flúor.

La 3, energía de ionización es positiva por ser suministrada para arrancar un electrón al átomo de sodio.

La 4, afinidad electrónica es negativa por desprenderse al aceptar los átomos de flúor un electrón.

La 5, energía reticular es negativa por desprenderse en la formación de la red cristalina del compuesto iónico.

d) Al depender la energía reticular inversamente de la distancia entre los núcleos de los iones, el valor absoluto de la energía reticular del NaF es superior al del NaCl, pues el Cl^- es de mayor radio iónico que el F^- .

OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Para la reacción: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Calcula:

- La variación de entalpía de la reacción a 25 °C, en condiciones estándar.
- La variación de entropía a 25 °C, en condiciones estándar.
- La variación de energía libre de Gibbs a 25 °C, en condiciones estándar.
- La temperatura teórica para que la energía de Gibbs sea igual a cero.

DATOS: $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = -227,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) = -487 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta S^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 160,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta S^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) = 159,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta S^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 70 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta S^\circ(\text{O}_2) = 205 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Solución:

La determinación de estas variables termodinámicas (funciones de estado por depender sólo de los estados final e inicial), se realiza aplicando sus correspondientes expresiones matemáticas. Por estar la ecuación química ajustada, sus valores son:

a) La ecuación termoquímica correspondiente a la oxidación del etanol se encuentra ajustada, siendo su variación entálpica:

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = [-285,8 + (-487) - (-227,6)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -545,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) La variación de entropía es:

$$\Delta S_r^\circ = \sum a \cdot \Delta S_{\text{prod}}^\circ - \sum b \cdot \Delta S_{\text{reac}}^\circ = [159,9 + 70 - (160,7 + 205)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -135,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

c) La variación de energía libre de Gibbs, poniendo la variación de entropía en kJ es:

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ = -545,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot (-0,1358) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -504,73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

d) Para conocer la temperatura para la que ΔG° sea cero, su expresión se iguala a cero y se despeja la temperatura. Previamente, la variación de entropía hay que expresarla en kJ.

$$0 = \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ \Rightarrow T \cdot \Delta S_r^\circ = \Delta H_r^\circ \Rightarrow T = \frac{\Delta H_r^\circ}{\Delta S_r^\circ} = \frac{-545,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{-0,1358 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 4014,73 \text{ K} = 3741,73^\circ \text{C}.$$

Resultado: a) $-545,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $-135,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; c) $-504,73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; d) $4014,73 \text{ K}$.

OPCIÓN B

PROBLEMA 3.- Un vaso contiene 100 mL de disolución de cationes Au^+ 0,03 M. Este catión se reduce y oxida simultáneamente (dismutación) a oro metálico, Au, y catión Au^{3+} hasta que se agota todo el catión Au^+ .

a) Ajusta la reacción redox que se produce. b) Calcula el potencial de la reacción.

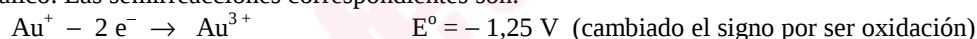
c) Calcula la concentración resultante de iones Au^{3+} en disolución.

b) Calcula la masa de oro que se forma.

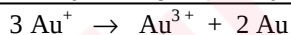
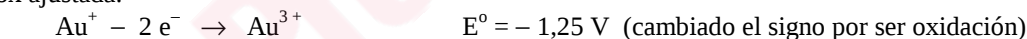
DATOS: $E^\circ (\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+) = 1,25 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Au}^+/\text{Au}) = 1,70 \text{ V}$; $A_r(\text{Au}) = 197 \text{ u}$.

Solución:

a) Al dismutarse el ión Au^+ , los procesos que tienen lugar son: oxidación a Au^{3+} y reducción a oro metálico. Las semirreacciones correspondientes son:



Multiplicando la segunda por 2 para igualar los electrones y sumándolas se obtiene la ecuación redox ajustada.



b) Sumando los potenciales de las semirreacciones, tal como aparecen, se obtiene el potencial de la reacción iónica: $E^\circ = -1,25 \text{ V} + 1,70 \text{ V} = 0,45 \text{ V}$.

c) De la estequiometría de la reacción se deduce que por cada 3 moles de iones Au^+ se obtiene 1 mol de iones Au^{3+} , siendo el número de moles que se obtienen de este ión un tercio de los moles de Au^+ :

$$n = M \cdot V = 0,03 \text{ moles} \cdot \frac{1}{3} = 0,01 \text{ moles de } \text{Au}^{3+}; \text{ y los moles de } \text{Au}^{3+} = 0,003 \cdot \frac{1}{3} =$$

0,001, y por encontrarse disueltos en el mismo volumen, su concentración es:

$$[\text{Au}^{3+}] = \frac{n \text{ (moles)}}{V \text{ (L)}} = \frac{0,001 \text{ moles}}{0,1 \text{ L}} = 0,01 \text{ M}.$$

d) Como por cada 3 moles de Au^+ se forman 2 moles de Au, los moles de metal son los dos tercios de los moles de Au^+ : $n (\text{Au}) = M \cdot V = 0,03 \text{ moles} \cdot \frac{2}{3} = 0,02 \text{ moles}$, y los de Au^{3+} :

$$n (\text{Au}^{3+}) = 0,003 \cdot \frac{2}{3} = 0,002 \text{ moles, siendo su masa: } 0,002 \text{ moles Au} \cdot \frac{197 \text{ g Au}}{1 \text{ mol Au}} = 0,394 \text{ g Au}.$$

Resultado: b) $E^\circ = 0,45 \text{ V}$; c) $[\text{Au}^{3+}] = 0,01 \text{ M}$; d) $0,394 \text{ g Au}$.