

SELECTIVIDAD JUNIO 2004 QUÍMICA

CRITERIOS GENERALES DE EVALUACIÓN

El alumno deberá contestar a uno de los dos bloques A o B con sus problemas y cuestiones, cada bloque consta de cinco preguntas. Cada una de esas preguntas puntuará como máximo dos puntos. La calificación máxima la alcanzarán aquellos ejercicios que, además de bien resueltos, estén bien explicados y argumentados, cuidando la sintaxis y la ortografía y utilizando correctamente el lenguaje científico, las relaciones entre las cantidades físicas símbolos, unidades, etc.

DATOS GENERALES

Debe entenderse que los valores de las constantes de equilibrio que aparecen en los problemas hacen referencia a presiones expresadas en atmósferas y concentraciones expresadas en mol l⁻¹.

Constantes universales:

$$NA = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$u = 1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Masas atómicas relativas: H=1,008; O=16,00; C=12,01; N=14,01; Na=22,99; Ne=20,18; Ar=39,95; Xe=131,3; Ca=40,08; Cl=35,45

$$F = 96.485 \text{ C mol}^{-1}$$

$$1 \text{ atm} = 1,0133 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$$

$$e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

BLOQUE A

1 - Por combustión de propano con suficiente cantidad de oxígeno se obtienen 300 litros de CO₂ medidos a 0,96 atm y 285°K. Calcular:

a) Número de moles de todas las especies que intervienen en la reacción

b) Volumen de aire necesario, medido en Condiciones Normales, suponiendo que la composición volumétrica del aire es 20% de oxígeno y 80% de Nitrógeno

2 - Se dispone de las siguientes disoluciones: I) -ácido clorhídrico 10⁻³ M

II) - anilina (C₆H₅NH₂) 0,1 M

Calcular: a) El grado de disociación de cada una ; b) el pH de cada una.

DATO: La constante de disociación básica de la anilina es Kb = 4,6.10⁻¹⁰

3 - a) Establecer las unidades de la constante específica de velocidad de una reacción de orden cero, cuando las concentraciones se expresan en mol.l⁻¹ y el tiempo en segundos

b) Concepto de molecularidad y orden de reacción

c) Explicar y justificar si la proposición siguiente es cierta: "Al aumentar la temperatura aumenta la constante de velocidad de la reacción"

4 - a) Escribir las estructuras de Lewis correspondientes a las especies químicas: monoclorometano, dióxido de carbono y amoniaco

b) Indicar, razonadamente, si alguna de ellas presenta polaridad

5 - la reacción: N₂O_{4(g)} <====> 2 NO_{2(g)} transcurre a 150°C con una Kc = 3,20.

A) ¿Cual debe ser el volumen del recipiente en el que se realiza la reacción para que estén en equilibrio 1 mol de N₂O_{4(g)} con 2 moles de NO_{2(g)} ?

B) Responder, razonadamente, si la siguiente proposición es cierta o falsa: "Un cambio de presión en una reacción en equilibrio modifica siempre las concentraciones de los componentes"

BLOQUE B

1 - Indicar, razonadamente, si son ciertas o falsas las proposiciones siguientes:

a) Para preparar 100 ml de una disolución acuosa de ácido clorhídrico 0,1 M se deben utilizar 0,858 ml cuando se parte de una disolución acuosa de ácido clorhídrico comercial del 36% en peso y densidad 1,18 g/ml

B) Una disolución acuosa de ácido clorhídrico 1,2 M posee mayor número de moles y mayor número de gramos de soluto por litro de disolución que una disolución acuosa de ácido nítrico 0,8 M

2 - El CaCO_{3(s)} se descompone a 850°C para dar CaO_(s) y CO_{2(g)}.

A) Calcular el cambio de entalpía en kJ cuando en la reacción se producen 48,02 g de CO₂

B) ¿Es termodinámicamente espontánea esta reacción? Haga un razonamiento cualitativo

DATOS: Entalpías de formación por mol a 850°C: CaCO_{3(s)}: -1206,9 kJ ; CaO_(s): - 635,6 kJ ; CO_{2(g)}: - 393,5 kJ

3 - Ajustar y completar, por el método del ion-electrón, las reacciones:

A) MnO₄⁻ + SO₂ → Mn²⁺ + HSO₄⁻ en disolución ácida

B) Bi(OH)₃ + SnO₂²⁻ → SnO₃²⁻ + Bi en disolución básica

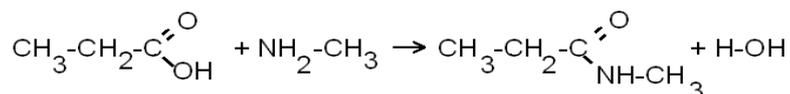
4 - Indicar, y justificar en cada caso, el elemento químico que se corresponde con la característica reseñada:

A) Es el elemento del grupo del nitrógeno que presenta mayor carácter metálico

B) Es el elemento del grupo del nitrógeno que posee mayor energía de ionización

C) Es el elemento cuyo ion dispositivo posee la configuración electrónica [Ar] 4s²

5 - A) ¿Qué tipo de reacción (adición, sustitución o eliminación) es la siguiente?:



B) Nombrar cada uno de los reactivos y productos

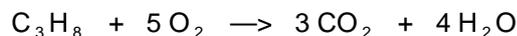
SOLUCIONES

A - 1: Por combustión de propano con suficiente cantidad de oxígeno se obtienen 300 litros de CO_2 medidos a 0,96 atm y 285°K. Calcular:

- Número de moles de todas las especies que intervienen en la reacción
- Volumen de aire necesario, medido en Condiciones Normales, suponiendo que la composición volumétrica del aire es 20% de oxígeno y 80% de Nitrógeno

RESOLUCIÓN:

La reacción de combustión del propano, ya ajustada es:



donde vemos que por cada 3 moles de CO_2 que se obtienen, se necesita 1 mol de C_3H_8 y 5 moles de oxígeno, obteniéndose también 4 moles de agua, y estas relaciones nos van a servir para calcular las cantidades de todas las especies que intervienen.

Para ello, necesitamos determinar primero el número de moles de CO_2 , lo cual hacemos utilizando la ecuación general de los gases;

$$P.V = n.R.T \implies 0,96 \cdot 300 = n \cdot 0,082 \cdot 285 ; n = 12,32 \text{ moles de } \text{CO}_2$$

y ya con esta cantidad, determinamos el número de moles de las demás especies:

$$\text{N}^\circ \text{ de moles de Propano: } \text{C}_3\text{H}_8: n = \frac{12,32}{3} = 4,11 \text{ moles de } \text{C}_3\text{H}_8$$

$$\text{N}^\circ \text{ de moles de Oxígeno: } \text{O}_2: n = \frac{12,32 \cdot 5}{3} = 20,54 \text{ moles de } \text{O}_2$$

$$\text{N}^\circ \text{ de moles de Agua: } \text{H}_2\text{O}: n = \frac{12,32 \cdot 4}{3} = 16,43 \text{ moles de } \text{H}_2\text{O}$$

Para determinar el volumen de aire en C.N. calculamos el volumen del Oxígeno, teniendo en cuenta el volumen molar normal (1 mol \implies 22,4 litros en C.N.):

$$V = 20,54 \cdot 22,4 = 460,08 \text{ litros de } \text{O}_2 \text{ en C.N.}$$

Y dado que el 20% en volumen de aire es de oxígeno, la cantidad de aire será:

$$\text{Volumen de aire} = 460,08 \text{ l de } \text{O}_2 \cdot \frac{100}{20} = 2300,39 \text{ litros de aire en C.N.}$$

A - 2 Se dispone de las siguientes disoluciones: I) -ácido clorhídrico 10^{-3} M
II) - anilina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) 0,1 M

Calcular: a) El grado de disociación de cada una ; b) el pH de cada una.

DATO: La constante de disociación básica de la anilina es $K_b = 4,6 \cdot 10^{-10}$

RESOLUCIÓN:

A) El ácido clorhídrico es un ácido fuerte, por lo que se encuentra completamente disociado y por ello su grado de disociación es del 100%: $\alpha = 1$.

El equilibrio de disociación es:

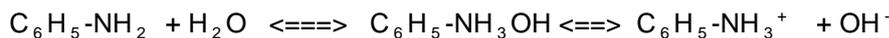
	HCl	<====>	Cl ⁻ +	H ₃ O ⁺
INICIAL	0,001		----	----
EN EQUILIBRIO	----		0,001	0,001

Y el pH de esta disolución se calcula aplicándole la expresión que nos lo define, en la cual hemos de tener en cuenta que al alcanzarse el equilibrio, la concentración de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ es 0,001 M, por lo que:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg 0,001 ; \text{pH} = 3$$

b) La anilina es una amina que se comporta como una base débil, por lo que no está completamente disociada,

debido a ello, para calcular tanto el pH como el grado de disociación, debemos tener en cuenta el equilibrio de disociación de la misma, el cual se caracteriza por tener dos etapas: una en la cual la anilina se combina con el agua, dando un compuesto intermedio el cual se disocia después:



y en este doble equilibrio tendremos en cuenta solamente los estados inicial y final:

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2 +$	H_2O	\rightleftharpoons	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+ +$	OH^-
INICIAL	0,1			---	---
EN EQUILIBRIO	0,1 - x			x	x

siendo $x = n^\circ$ de moles/litro de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ disociadas, y que es también el número de moles/litro que se formarán de los iones OH^- y $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+$ que se forman al alcanzarse el equilibrio.

Teniendo en cuenta la expresión de la constante de disociación K_b para la anilina,

$$K_b = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2]} \quad \text{en la cual al sustituir nos queda: } 4,6 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot x}{0,1 - x} \text{ expresión ésta que}$$

podemos simplificar al tener en cuenta que, dado que el valor de la constante de disociación es muy pequeño, resultará que: $x \ll 0,1$ y así: $0,1 - x = 0,1$, quedándonos:

$$4,6 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0,1}; \quad x = \sqrt{0,1 \cdot 4,6 \cdot 10^{-10}} \quad X = 6,78 \cdot 10^{-6} \text{ de donde } \alpha = \frac{6,78 \cdot 10^{-6}}{0,1} = 6,78 \cdot 10^{-5}$$

es decir: $6,78 \cdot 10^{-3} \%$

y de esta forma: $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg x = -\lg 6,78 \cdot 10^{-6} = 5,17$; $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,17$; **pH = 8,83**

A - 3 a) Establecer las unidades de la constante específica de velocidad de una reacción de orden cero, cuando las concentraciones se expresan en mol.l^{-1} y el tiempo en segundos

b) Concepto de molecularidad y orden de reacción

c) Explicar y justificar si la proposición siguiente es cierta: "Al aumentar la temperatura aumenta la constante de velocidad de la reacción"

RESOLUCIÓN:

El orden de reacción puede establecerse para un reactivo o producto cualquiera o bien para todos ellos.

En este caso, vamos a considerar la reacción **$A + 2B \rightarrow 3C$** y vamos a utilizar el orden de reacción con respecto al reactivo **A**, por ejemplo.

Apartado b) La molecularidad de la reacción es el número de moles de cada uno de los reactivos y/o productos que intervienen en la reacción ajustada; en esta caso es 1 para el reactivo A, 2 para el reactivo B y 3 para el reactivo C.

La velocidad de reacción se define como la variación del n° de moles por litro de un reactivo o producto con el tiempo. Depende de la concentración de ese reactivo o producto y de otros muchos factores: temperatura, presión, naturaleza, etc, englobándose todos ellos en una constante "k" llamada constante de velocidad. El orden de reacción se determina experimentalmente al deducir la ecuación de velocidad y es el exponente a que está elevada la concentración de cada uno de los reactivos o productos en su ecuación de velocidad, que será, para cada uno de los tres, por ejemplo:

Para el reactivo A: $-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^a$ por lo que el orden de reacción en este caso es "a"

Para el reactivo B: $-\frac{d[B]}{dt} = k \cdot [B]^b$ por lo que el orden de reacción en este caso es "b"

Para el producto C: $\frac{d[C]}{dt} = k \cdot [C]^c$ por lo que el orden de reacción en este caso es "c"

Apartado a) Si se trata de una reacción de orden 0, referida, por ejemplo al reactivo A, quiere decir que su

ecuación de velocidad es $-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^0 \implies -\frac{d[A]}{dt} = k$ es decir, que las dimensiones de esta constante de velocidad K deber ser aquellas que satisfagan esta ecuación:

$-\frac{d[A] \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{dt \text{ s}} = k$ Es decir: $\frac{\text{MOL}}{\text{LITRO} \cdot \text{SEGUNDO}} \implies \frac{\text{MOL}}{\text{L} \cdot \text{s}}$, que son las unidades de la constante de velocidad para una reacción de orden 0

Apartado c) Experimentalmente se sabe que, como regla general, al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de reacción ya que las partículas reaccionantes convierten esa energía térmica debida al aumento de temperatura en energía cinética, por lo que se mueven más deprisa, y con ello aumentará la posibilidad de que se produzcan choques entre las partículas de los reactivos y tenga lugar la reacción.

Teniendo en cuenta la ecuación de velocidad (vamos a seguir refiriéndola a un reactivo)

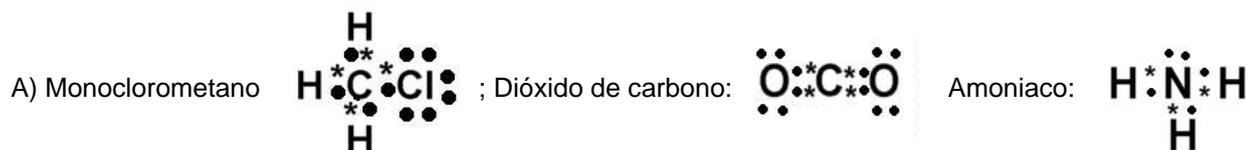
$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^a$ Si partimos de la base que hay la misma concentración de ese reactivo **[A]** si aumenta la

velocidad de esa reacción, que viene dada por el cociente: $-\frac{d[A]}{dt}$ vemos que necesariamente ha de aumentar también el valor de la constante de velocidad.

(Nótese que en las ecuaciones de velocidad referidas a los reactivos aparece un signo “ - “ debido a que a medida que transcurre la reacción, la concentración de los mismos va disminuyendo y debe colocarse este signo para convertir en positiva esa variación de la concentración)

- A - 4 a) Escribir las estructuras de Lewis correspondientes a las especies químicas: monoclorometano, dióxido de carbono y amoniaco**
b) Indicar, razonadamente, si alguna de ellas presenta polaridad

RESOLUCIÓN:



- B) Para que una molécula sea polar es preciso que cumpla las dos condiciones siguientes:
- 1- Se requiere que haya, por lo menos, un enlace polar o un par de electrones no compartidos en el elemento central
 - 2- Cuando hay más de un enlace polar, los pares de electrones no compartidos deben estar ordenados de manera que los momentos dipolares no se cancelen entre sí.

Según estas reglas, son compuestos polares los siguientes:

El amoniaco es un compuesto polar ya que en elemento central existe un par de electrones no compartidos, sobre los cuales se concentraría el exceso de carga negativa, y en la parte opuesta de la molécula, (la base del tetraedro cuyos vértices están ocupados por los 3 átomos de H) se concentraría la carga +

El monoclorometano en este caso los cuatro enlaces que presenta la molécula no son equivalentes (hay tres enlaces C-H iguales, pero el enlace C-Cl es diferente), por lo que sus polaridades no se anulan. Por ello, la molécula de monoclorometano presenta polaridad debido a la gran diferencia de electronegatividad entre el Cloro y el Carbono, lo cual hace que este enlace C-Cl esté polarizado, encontrándose los electrones del enlace deslocalizados y más próximos al átomo de Cloro, por lo que sobre éste se concentrará la carga negativa, mientras que sobre el átomo de C se concentrará la carga positiva

No presenta polaridad en Dióxido de carbono, ya que presenta una geometría lineal, en la cual los dos dobles enlaces C=O están enfrentados uno a otro, con lo cual se anulan ambos efectos.

A5 - La reacción: $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(g)}$ transcurre a 150°C con una $K_c = 3,20$.

- A) ¿Cual debe ser el volumen del recipiente en el que se realiza la reacción para que estén en equilibrio 1 mol de $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ con 2 moles de $\text{NO}_{2(g)}$?**
B) Responder, razonadamente, si la siguiente proposición es cierta o falsa: “Un cambio de presión en una reacción en equilibrio modifica siempre las concentraciones de los componentes”

RESOLUCIÓN:

La constante de equilibrio K_c para el proceso dado: $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(g)}$ viene dada por la expresión:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

en la cual conocemos que, una vez alcanzado el equilibrio, existen 2 moles de NO_2 y 1 mol de N_2O_4 , en un volumen que desconocemos, por lo que al sustituir en la expresión anterior, ésta nos quedará:

$$3,20 = \frac{\left(\frac{n_{\text{NO}_2}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{V}\right)} \Rightarrow 3,20 = \frac{n_{\text{NO}_2}^2}{V \cdot n_{\text{N}_2\text{O}_4}} \Rightarrow 3,20 = \frac{2^2}{1 \cdot V} \Rightarrow V = \frac{4}{3,20} \therefore \mathbf{V = 1,25 \text{ litros}}$$

b) Las variaciones de presión afectan al equilibrio dado que al aumentar la presión total, el volumen sufrirá una disminución, con lo cual se modificarán las concentraciones de todas las sustancias en estado gaseoso, pero si no hay variación del número de moles de sustancias en estado gaseoso entre los reactivos y productos, en la expresión de la K_c se simplifica el volumen, con lo cual éste no influye, y por tanto las variaciones de presión no afectarán al equilibrio.

Así, para el equilibrio: $\mathbf{A}_{(g)} + \mathbf{B}_{(g)} \rightleftharpoons \mathbf{2 C}_{(g)}$ (2 moles de reactivos y 2 moles de

productos) La expresión de K_c es: $K_c = \frac{\left(\frac{n_A}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_B}{V}\right)}{\left(\frac{n_C}{V}\right)^2}$; $K_c = \frac{n_A \cdot n_B}{V^2}$; $K_c = \frac{n_A \cdot n_B}{n_C^2}$ donde puede

verse que el valor de K_c es independiente del volumen, y por lo tanto de la presión, por lo que cualquier variación de estas dos variables no influirá sobre el equilibrio.

Pero si en el equilibrio no hay el mismo número de moles de gases en los reactivos que en los productos, como sucede, por ejemplo, en el ejemplo que nos dan, el valor de K_c , como hemos visto es:

$$K_c = \frac{\left(\frac{n_{\text{NO}_2}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{V}\right)} \Rightarrow K_c = \frac{n_{\text{NO}_2}^2}{V \cdot n_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

donde vemos que en la expresión final sí aparece el volumen, por lo

que cualquier variación en él (o en la presión dado que si ésta aumenta disminuirá el volumen y viceversa) hará que tenga que modificarse el número de moles de reactivos y productos para que se cumpla esta expresión de K_c (La constante K_c , como su nombre indica, es constante siempre que no se modifique la temperatura)

B-1 - Indicar, razonadamente, si son ciertas o falsas las proposiciones siguientes:

a) Para preparar 100 ml de una disolución acuosa de ácido clorhídrico 0,1 M se deben utilizar 0,858 ml cuando se parte de una disolución acuosa de ácido clorhídrico comercial del 36% en peso y densidad 1,18 g/ml

B) Una disolución acuosa de ácido clorhídrico 1,2 M posee mayor número de moles y mayor

RESOLUCIÓN:

A) Se calcula la cantidad de reactivo HCl puro necesaria para preparar esa disolución 0,1 M, cantidad que debe ser la misma que tomemos al utilizar 0,858 ml de la disolución del 36% de que se dispone.

Utilizando la expresión que nos da la molaridad de una disolución, tenemos:

$$M = \frac{g_{\text{SOLUTO}}}{P_{\text{m SOLUTO}} \cdot L_{\text{DISOLUC}}}; \quad 0,1 = \frac{g_{\text{SOLUTO}}}{35,5 \cdot 0,1}; \quad g_{\text{soluto}} = 0,365 \text{ g de HCl se necesitan para}$$

preparar la disolución 0,1 Molar

y estos 0,365 g de HCl deben ser los mismos que existan en los 0,858 g de la disolución que tiene un 36% de HCl.

Dado que conocemos su densidad, la masa de los 0,858 ml de esa disolución es, teniendo en cuenta la

definición de la densidad: $d = \frac{m}{V}$; $m = V \cdot d = 0,858 \text{ ml} \cdot 1,18 \frac{\text{g}}{\text{ml}} = 1,01 \text{ g de la disolución comercial}$

que se necesitan, de la cual sabemos que tiene un 36% de soluto, por lo que el 36% de esos 1,01 g es:

$$g_{\text{SOLUTO}} = 1,01 \cdot \frac{36}{100} = \mathbf{0,364 \text{ g de soluto H Cl puro que hay en esa cantidad}}$$

DADO QUE AMBAS CANTIDADES SON LAS MISMAS, **ESTA AFIRMACIÓN ES CIERTA**

B) El número de moles de soluto que hay en cualquiera de las dos disoluciones lo obtenemos teniendo en cuenta la expresión de la molaridad de una disolución, mientras que, con este número de moles, determinamos el número de gramos partiendo del concepto de Peso Molecular (o masa molecular media).

$$M = \frac{n_{\text{SOLUTO}}}{L_{\text{DISOLUCION}}}$$

H Cl Si es 1,2 Molar, quiere decir que en 1 litro de esa disolución **hay 1,2 moles de H Cl.**

Teniendo en cuenta que su peso molecular es (H Cl = 1 + 35,5 = 36,5), el número de gramos por litro de disolución es: 1,2 · 36,5 = **43,8 gramos de H Cl**

HNO₃ Si se trata de una disolución 0,8 M, quiere decir que en 1 litro de esa disolución **hay 0,8 moles de HNO₃.**

Teniendo en cuenta que el peso molecular es (HNO₃ = 1 + 14 + 3 · 16 = 63,0), el número de gramos por litro de disolución es: 0,8 · 63,0 = **50,4 gramos de HNO₃**

Por tanto la disolución de H Cl sí tiene mayor número de moles, pero es la disolución de HNO₃ la que tiene mayor número de gramos por litro de disolución

B - 2 - El CaCO_{3(s)} se descompone a 850°C para dar CaO_(s) y CO_{2(g)}.

A) Calcular el cambio de entalpía en kJ cuando en la reacción se producen 48,02 g de CO₂

B) ¿Es termodinámicamente espontánea esta reacción? Haga un razonamiento cualitativo

DATOS: Entalpías de formación por mol a 850°C: CaCO_{3(s)}: -1206,9 kJ ; CaO_(s): - 635,6 kJ ; CO_{2(g)}: - 393,5 kJ

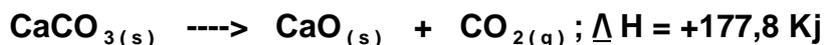
RESOLUCIÓN

La reacción que tiene lugar es: $\text{CaCO}_{3(s)} \rightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$

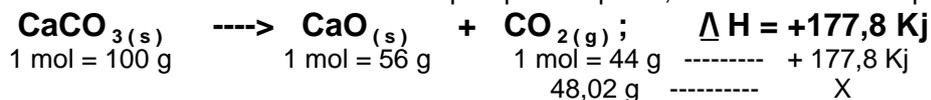
La variación de entalpía para esta reacción se determina a partir de las entalpías de formación de los tres compuestos:

$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H_{\text{f PRODUCTOS}} - \Delta H_{\text{f REACTIVOS}} = \Delta H_{\text{f CaO}} + \Delta H_{\text{f CO}_2} - \Delta H_{\text{f CaCO}_3}$$

$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = - 635,6 - 393,5 + 1206,9 = + 177,8 \text{ KJ/mol} \quad \text{Y así, la reacción completa es:}$$



1- Para calcular el intercambio de entalpía que nos piden, acudimos a la estequiometría de la reacción:



$$\text{De donde } X = \frac{48,02 \cdot 177,8}{44} = 194,04 \text{ KJ se desprenden}$$

b) La espontaneidad de la reacción se determina por el valor de la energía libre: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$. Cuanto más negativo sea el valor de ΔG más espontánea será la reacción, y estos valores negativos estarán favorecidos cuanto más negativo sea el valor de ΔH (entalpía) y cuanto más positivo sea el valor de ΔS (Entropía, debido al signo " - " que lleva éste, .

En este caso, el primer sumando $\Delta H = + 177,8 \text{ KJ}$, lo cual, al tener un valor positivo, por sí solo nos indicaría que el proceso no es espontáneo.

El segundo sumando de la expresión $T \cdot \Delta S$ no podemos calcularlo numéricamente ya que carecemos de datos sobre las variaciones de ΔS , aunque sí podemos predecir cualitativamente su influencia teniendo en cuenta cual puede ser la posible variación de ΔS .

Como sabemos, la entropía es una magnitud termodinámica que aumenta cuando lo hace el desorden del sistema, el cual puede evaluarse de la siguiente manera:

- El desorden, y por tanto la entropía aumenta cuando:

- lo hace el número de especies presentes al producirse la reacción
- cuando pasa de estado sólido (el más ordenado) a estado líquido y de éste a estado gaseoso.

En el caso que nos ocupa, en los reactivos hay solamente una especie, mientras que en los reactivos hay dos, además, el reactivo es un sólido y en los productos hay una especie gaseosa. Por tanto, la entropía (ΔS) de este proceso aumentará al producirse.

De todo ello, deducimos que de las variaciones de $\Delta H > 0$ se deduce que el proceso no es espontáneo, pero de las variaciones de $\Delta S > 0$ se deduce que el proceso sí lo es. Al no indicar ambos sumandos lo mismo no podríamos predecir la espontaneidad del proceso a priori, pues pueden darse tres casos:

$$\begin{aligned} \Delta H > T \cdot \Delta S &\implies \Delta G > 0: \text{el proceso no es espontáneo, lo será el proceso contrario} \\ \Delta H = T \cdot \Delta S &\implies \Delta G = 0: \text{el proceso estará en equilibrio} \\ \Delta H < T \cdot \Delta S &\implies \Delta G < 0: \text{el proceso sí es espontáneo} \end{aligned}$$

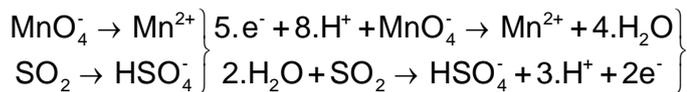
B 3- Ajustar y completar, por el método del ion-electrón, las reacciones:

- $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_2 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{HSO}_4^-$ en disolución ácida
- $\text{Bi(OH)}_3 + \text{SnO}_2^{2-} \rightarrow \text{SnO}_3^{2-} + \text{Bi}$ en disolución básica

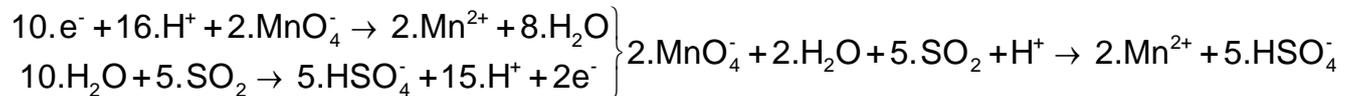
RESOLUCIÓN

A) $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_2 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{HSO}_4^-$ en disolución ácida

Separamos las dos semirreacciones que tienen lugar: y las ajustamos añadiendo H_2O al miembro donde se necesite Oxígeno, H^+ al miembro donde se necesiten Hidrógenos, igualando finalmente las cargas añadiendo electrones al miembro donde sean necesarios:



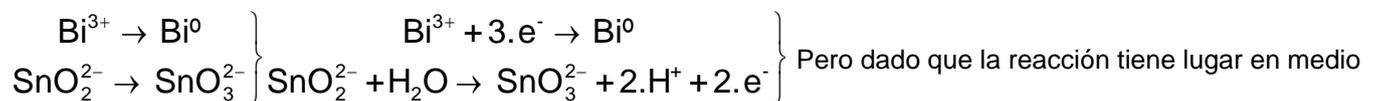
Para igualar el número de electrones perdidos al de ganados se determina el mínimo común múltiplo entre el número de electrones que aparece en ambas (2 y 5 \Rightarrow 10) por lo que hemos de multiplicar la primera por 2 y la segunda por 5, sumando después ambas semirreacciones y simplificando si se puede:



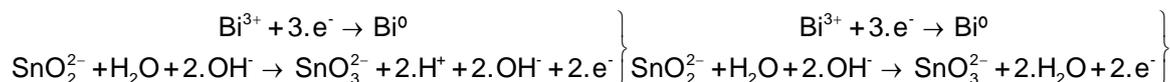
B) $\text{Bi(OH)}_3 + \text{SnO}_2^{2-} \rightarrow \text{SnO}_3^{2-} + \text{Bi}$ en disolución básica

Inicialmente vamos a tratarlas de la misma forma que en el caso anterior, aunque tenga lugar en medio básico, pues luego lo corregiremos, aunque previamente vamos a disociar el $\text{Bi(OH)}_3 \rightleftharpoons \text{Bi}^{3+} + 3 \text{OH}^-$:

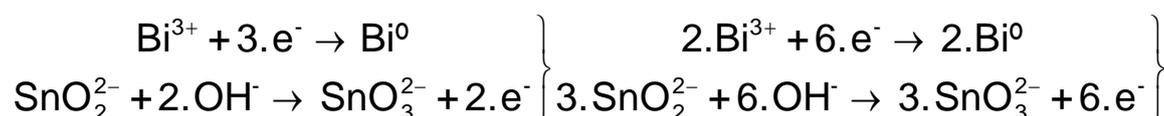
Separamos las dos semirreacciones que tienen lugar: y las ajustamos añadiendo H_2O al miembro donde se necesite Oxígeno, H^+ al miembro donde se necesiten Hidrógenos, igualando finalmente las cargas añadiendo electrones al miembro donde sean necesarios:



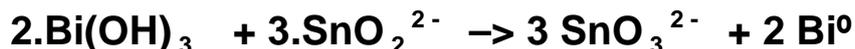
básico y no en medio ácido, añadimos a los dos miembros de cada semirreacción tantos OH^- como H^+ haya, para que al combinarse ambos nos originen H_2O , simplificando después si es posible:



y estas son realmente ya las dos semirreacciones que tienen lugar en las cuales igualamos el número de electrones en ambas, multiplicando la primera por 2 y la segunda por 3; sumándolas a continuación para obtener la reacción iónica total:



$2\text{Bi}^{3+} + 6\text{OH}^- + 3\text{SnO}_2^{2-} \rightarrow 3\text{SnO}_3^{2-} + 2\text{Bi}^0$ Como vemos, en el primer miembro nos aparecen 2 Bi^{3+} y 6 OH^- los cuales podemos agrupar en el trihidróxido de bismuto, que es el compuesto que nos dan, con lo que quedaría ya la reacción iónica ajustada:



B 4- Indicar, y justificar en cada caso, el elemento químico que se corresponde con la característica reseñada:

- A) Es el elemento del grupo del nitrógeno que presenta mayor carácter metálico
- B) Es el elemento del grupo del nitrógeno que posee mayor energía de ionización
- C) Es el elemento cuyo ion dipositivo posee la configuración electrónica $[\text{Ar}] 4s^2$

RESOLUCIÓN

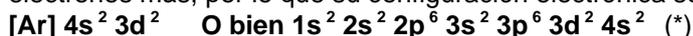
A) El carácter metálico es una propiedad periódica inversa a la electronegatividad. Puede definirse como la facilidad con la que un átomo cede el par de electrones que forman su enlace con otro átomo. En la tabla periódica aumenta cuanto más abajo y más a la izquierda se encuentre el elemento.

En el caso del grupo del nitrógeno, el elemento con más carácter metálico, y por tanto menos electronegativo, es el que se encuentre más abajo, es decir el **BISMUTO**.

B) La energía de ionización es otra propiedad periódica que se define como "la energía que hay que suministrar a un átomo neutro, gaseoso y en estado fundamental para arrancarle el electrón más débilmente retenido". En la tabla periódica, los elementos tendrán tanto mayor energía de ionización cuanto más a la derecha y más arriba se encuentren.

En el caso del grupo del Nitrógeno, el elemento con mayor energía de ionización será el que se encuentre más arriba, es decir, en este caso será el **NITRÓGENO**

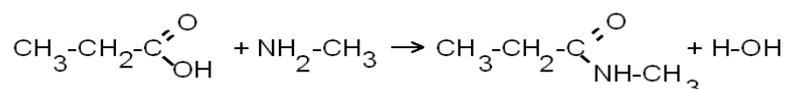
C) Si el ion dipositivo posee la configuración electrónica $[\text{Ar}] 4s^2$, el elemento neutro del cual procede tendrá dos electrones más, por lo que su configuración electrónica será:



Se trataría del elemento que se encuentra en la columna 4 (la 2ª de las cortas correspondientes a los metales de transición) y en la 4ª fila (periodo), es decir, el **TITANIO**

(*) No obstante a lo indicado, hemos de aclarar que en este caso hay un error en la configuración electrónica de este ion dipositivo ya que los dos primeros electrones que perdería el titanio para originar su ion dipositivo serán los dos más externos, que corresponden a los $4s^2$, por lo que en realidad la configuración electrónica de este ion Ti^{2+} es: $[\text{Ar}] 3d^2$

B 5- A) ¿Qué tipo de reacción (adición, sustitución o eliminación) es la siguiente?:



B) Nombrar cada uno de los reactivos y productos

RESOLUCIÓN

A) Se trata de una reacción de sustitución en la cual se sustituye el grupo -OH del ácido por el grupo -NH-CH₃

Si nos fijamos en cómo se produce la reordenación de los átomos, la clasificaríamos como una reacción de intercambio, ya que al producirse la reacción, el ácido intercambia el OH⁻ con el H⁺ de la amina.

B) Los nombres de todos los compuestos que intervienen en la reacción son:

