

ÍNDICE GENERAL

MODELO DE EXAMEN

Bloque A

Bloque B

JUNIO 2010

Bloque A

Bloque B

SEPTIEMBRE 2010

Bloque A

Bloque B

JUNIO 2011

Bloque A

Bloque B

SEPTIEMBRE 2011

Bloque A

Bloque B

JUNIO 2012

Bloque A

Bloque B

SEPTIEMBRE 2012

Bloque A

Bloque B

JUNIO 2013

Bloque A

Bloque B

SEPTIEMBRE 2013

Bloque A

Bloque B

JUNIO 2014

Bloque A

Bloque B

SEPTIEMBRE 2014

Bloque A

Bloque B

JUNIO 2015

Bloque A

Bloque B

SEPTIEMBRE 2015

Bloque A

Bloque B

JUNIO 2016

Bloque A

Bloque B

SEPTIEMBRE 2016

Bloque A

Bloque B

ÍNDICE POR TEMAS

Tema 1: Estructura atómica de la materia.

- [Modelo B-1, Junio 2010 A-2a, Junio 2010 B-2, Septiembre 2010 A-1b, Septiembre 2011 A-1, Junio 2012 A-2b, Junio 2013 B-1ab, Septiembre 2014 A-1a, Junio 2016 B-1,](#)

Tema 2: Sistema Periódico de los elementos.

- [Junio 2010 A-1, Septiembre 2010 A-2, Junio 2011 A-2, Junio 2012 B-1, Septiembre 2012 B-2, Junio 2013 B-1cd, Junio 2014 A-1ab, Junio 2014 B-1, Septiembre 2014 A-1c, Septiembre 2014 B-1a, Junio 2015 A-1, Septiembre 2015 A-1, Junio 2016-2a, Septiembre 2016 A-1,](#)

Tema 3: Enlace químico

- [Modelo A-1, Modelo B-2, Junio 2010 B-1, Junio 2010 B-2c, Septiembre 2010 B-3, Junio 2011 A-1, Junio 2011 B-1, Septiembre 2011 B-1, Junio 2012 A-2, Septiembre 2012 A-1, Junio 2013 A-1, Septiembre 2013 B-1, Junio 2014 A-1c, Junio 2014 B-4, Septiembre 2014 B-1d, Septiembre 2014 B-5a, Junio 2015 B-1, Junio 2015 B-2, Septiembre 2014 A-2, Septiembre 2015 B-1, Junio 2016 A-1, Junio 2016 A-2b, Septiembre 2016 B-1,](#)

Tema 4: La materia y sus transformaciones

- [Modelo B-3, Modelo B-5, Junio 2010 A-5, Septiembre 2010 A-4, Junio 2011 A-3, Junio 2011 B-5, Septiembre 2011 A-4, Septiembre 2011 B-2, Junio 2012 A-5, Septiembre 2012 B-3, Septiembre 2012 B-4, Junio 2013 A-2, Junio 2013 B-2, Septiembre 2013 B-5a, Junio 2014 A-2a, Junio 2014 B-2a, Septiembre 2014 A-4, Septiembre 2014 B-2, Junio 2015 A-2, Septiembre 2015 B-2, Junio 2016 A-3bc, Junio 2016 B-3, Junio 2016 B-5, Septiembre 2016 A-2, Septiembre 2016 A-4b,](#)

Tema 5: Termodinámica química.

- [Modelo A-4, Junio 2010 B-5, Septiembre 2010 A-3, Septiembre 2010 B-4, Septiembre 2010 B-5, Junio 2011 B-2, Septiembre 2011 B-5, Junio 2012 A-1, Septiembre 2012 A-2, Junio 2013 A-4, Septiembre 2013 A-2, Septiembre 2013 B-3, Junio 2014 A-4, Septiembre 2014 B-3a, Junio 2015 B-3, Septiembre 2015 A-3, Junio 2016 B-2, Septiembre 2016 A-3, Septiembre 2016 B-2,](#)

Tema 7: Equilibrio químico.

- [Modelo B-4, Junio 2010 A-3, Septiembre 2010 A-1, Septiembre 2010 B-2, Septiembre 2011 A-2, Junio 2012 B-3, Junio 2012 B-5, Septiembre 2012 B-2, Junio 2013 B-3, Septiembre 2013 B-2, Junio 2014 B-3, Junio 2014 B-5, Septiembre 2014 A-2, Septiembre 2014 B-3c, Junio 2015 A-3, Septiembre 2015 B-3,](#)

Tema 8: Reacciones de transferencia de protones.

- [Junio 2010 A-4, Junio 2010 B-3, Septiembre 2010 A-4b, Junio 2011 A-4, Septiembre 2011 A-3, Junio 2012 A-3, Septiembre 2012 A-4, Junio 2013 A-3, Septiembre 2013 A-3, Septiembre 2013 A-4, Junio 2014 A-2b, Junio 2014 B-2b, Septiembre 2014 B-4, Junio 2015 B-4, Septiembre 2015 A-4, Junio 2016 A-4, Septiembre 2016 B-3,](#)

Tema 9: Reacciones de transferencia de electrones.

- [Modelo A-2, Junio 2010 B-4, Septiembre 2010 A-5, Septiembre 2010 B-1b, Junio 2011 A-5, Junio 2011 B-3, Septiembre 2011 A-5, Junio 2012 A-4, Junio 2012 B-4, Septiembre 2012 B-5, Junio 2013 A-5, Junio 2013 B-5, Septiembre](#)

[2013 A-1](#), [Septiembre 2013 B-4](#), [Junio 2014 A-3](#), [Septiembre 2014 A-5](#), [Junio 2015 B-5](#), [Septiembre 2015 A-5b](#), [Septiembre 2015 B-5](#), [Junio 2016 A-3a](#), [Septiembre 2016 A-4a](#), [Septiembre 2016 B-4](#),

Tema 10: Reacciones de precipitación.

- [Modelo A-3](#), [Junio 2010 A-2b](#), [Septiembre 2010 B-1](#), [Junio 2011 B-4](#), [Septiembre 2011 B-4](#), [Junio 2012 B-2](#), [Septiembre 2012 A-3](#), [Junio 2013 B-4](#), [Septiembre 2013 B-5b](#), [Junio 2014 A-5](#), [Septiembre 2014 A-3](#), [Junio 2015 A-4](#), [Septiembre 2015 B-4](#), [Junio 2016 B-4](#), [Septiembre 2016 B-5](#),

Tema 11: Reactividad de los compuestos de carbono.

- [Modelo A-5](#), [Septiembre 2010 B-5b](#), [Septiembre 2011 B-3](#), [Septiembre 2012 A-5](#), [Septiembre 2013 A-5](#), [Septiembre 2014 B-5b](#), [Junio 2015 A-5](#), [Septiembre 2015 A-5a](#), [Junio 2016 A-5](#), [Septiembre 2016 A-5](#),

SELECTIVIDAD MODELO DE EXAMEN

BLOQUE A

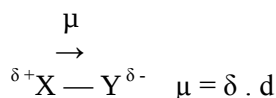
Ejercicio 1.- a. Defina el concepto de enlace covalente polar y explique si el enlace C – F presente en la molécula tetrafluoruro de carbono tiene mayor o menor carácter polar que el enlace O – F existente en la molécula de difluoruro de oxígeno. (Hasta 1,0 puntos)

b. ¿Cuál de las dos moléculas citadas en el apartado anterior es de esperar que tenga mayor carácter polar? Razone la respuesta. (Hasta 1,0 puntos)

Datos: Electronegatividad: F = 4,1; O = 3,5; C = 2,5.

a) Enlace covalente polar: unión entre dos átomos mediante compartición de un par o más de electrones, en el que uno de ellos es más electronegativo que el otro, por lo que atrae más a los electrones del enlace.

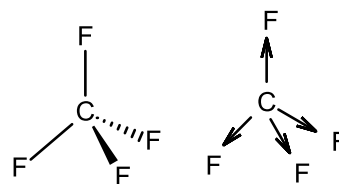
Se crea una separación de carga parcial que genera un momento dipolar entre los dos átomos:



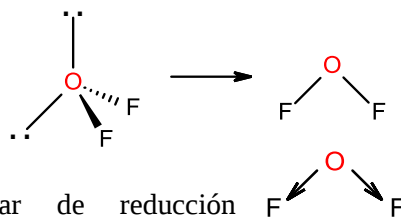
En el enlace C-F la diferencia de electronegatividad es $4,1 - 2,5 = 1,6$, mientras que en el O – F es de $4,1 - 3,5 = 0,6$. Como la diferencia de electronegatividad entre el carbono y el flúor es mayor, el enlace C – F tendrá mayor carácter polar que el enlace O – F.

b) Para que una molécula sea polar, sus enlaces tienen que ser polares y su geometría tal que los momentos dipolares de enlace no se anulen entre sí.

El CF₄ presenta hibridación sp³, enlaces sencillos, sin pares de electrones no enlazantes lo que implica que posea una geometría tetraédrica. Como los momentos dipolares de los cuatro enlaces son iguales dirigidos hacia los vértices del tetraedro se anularán dando lugar a una molécula apolar.



El OF₂ presentará también una hibridación sp³ pero con dos pares de electrones no enlazantes, lo que implica una distribución tetraédrica con un ángulo inferior al del tetraedro de 109,4°. Los dos momentos dipolares presentes por tanto en la molécula de geometría angular no se anularán y darán lugar a una molécula polar.



Ejercicio 2.- Considerando los potenciales estándar de reducción correspondientes a los pares redox que se indican abajo:

a. Justifique razonadamente cuáles son el oxidante y el reductor más fuertes presentes en dichos pares. (Hasta 1,0 puntos)

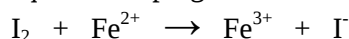
b. Deduzca si es de esperar que, en las condiciones estándar, el yodo molecular oxide al hierro(II) hasta hierro(III) reduciéndose él a ion yoduro. (Hasta 1,0 puntos)

Datos: E°(Fe³⁺/Fe²⁺) = + 0,77 V; E°(Mn²⁺/Mn) = - 1,18 V; E°(I₂/I⁻) = + 0,54 V.

a) El potencial de reducción nos informa de la tendencia que tiene una especie a ganar electrones (reducirse). Cuanto mayor sea su valor, mayor tendencia a reducirse él y, por tanto, a oxidar a otra especie. Por tanto, el oxidante más fuerte será la especie de mayor potencial de reducción estándar. En este caso el Fe³⁺.

El que menor potencial de reducción tenga es el que tiene más tendencia a oxidarse y, por tanto, a reducir a otra especie. En este caso será el Mn el reductor más fuerte.

b) La reacción sobre la que se nos pregunta en cuanto a su viabilidad, sería la siguiente:



El I^0 gana un electrón, se reduce, y sería el oxidante. El Fe^{2+} pierde un electrón, se oxida sería el reductor. Las dos semirreacciones que se plantearían y la consiguiente reacción global serían las siguientes,:

Semirreacción de oxidación: $2 \times (Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1 e^-)$

Semirreacción de reducción: $I_2 + 2 e^- \rightarrow 2 I^-$

Reacción global: $2 Fe^{2+} + I_2 \rightarrow 2 Fe^{3+} + 2 I^-$

El potencial de la pila calculada como el potencial de electrodo del cátodo menos el del ánodo será:

$$E^0 \text{ pila} = -0,77 \text{ V} - (+0,54 \text{ V}) = -0,23 \text{ V}$$

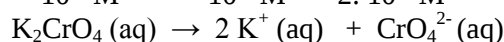
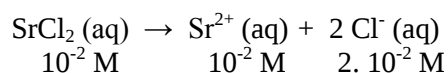
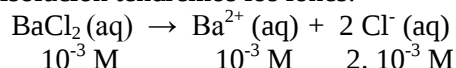
Por tanto, esta reacción no es espontánea pues el potencial de la pila es negativo y ΔG^0 es positivo, pues la condición de espontaneidad de un proceso es que ΔG^0 sea negativa.

Ejercicio 3.- Una disolución es $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ en cloruro de bario y $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ en cloruro de estroncio. Se añade cromato de potasio hasta que comienza a formarse un precipitado.

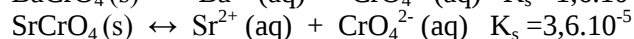
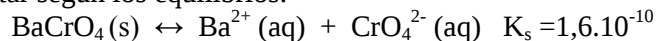
- Determine la naturaleza del precipitado. (Hasta 1,0 puntos)
- Calcule cuál es la concentración del ion cromato en ese momento. (Hasta 0,5 puntos)
- ¿Qué concentración del otro ion metálico se necesitaría para que ambos cromatos precipitaran en ese momento?

Datos: $K_{ps}(\text{cromato de bario}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$; $K_{ps}(\text{cromato de estroncio}) = 3,6 \cdot 10^{-5}$.

- Los cloruros de los alcalinotérreos son solubles, al igual que el cromato de potasio (alcalino). En la disolución tendremos los iones:



Al mezclarse se pueden formar: KCl (soluble, por tanto no precipita), $BaCrO_4$ o $SrCrO_4$, compuestos poco solubles, tal como indican su productos de solubilidad, que sí pueden precipitar según los equilibrios:



Para que se forme sólido, el cociente de reacción, $Q_c = [\text{catión}][\text{anión}]$, tiene que ser mayor que K_s , de esta forma el equilibrio se desplazará hacia la izquierda precipitando dichas sales, disminuyendo el valor de Q_c hasta igualarse a K_s .

$[Ba^{2+}][CrO_4^{2-}] > 1,6 \cdot 10^{-10}$; para ello se debe cumplir que $[CrO_4^{2-}] \geq 1,6 \cdot 10^{-10} / 10^{-3} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ para que precipite el cromato de bario.

$[Sr^{2+}][CrO_4^{2-}] > 3,6 \cdot 10^{-5}$; para ello se debe cumplir que $[CrO_4^{2-}] \geq 3,6 \cdot 10^{-5} / 10^{-2} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ para que precipite el cromato de estroncio.

De ahí que según vamos añadiendo cromato de potasio se formará primero el cromato de bario pues se alcanza antes el valor límite de la concentración de cromato para que precipite dicha sal.

- Calculado en el apartado a), concentración de cromato $1,6 \cdot 10^{-7} \text{ M}$.

- Para que precipite el cromato de estroncio con esa concentración de cromato se tiene que cumplir que:

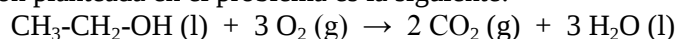
$[Sr^{2+}] \cdot 1,6 \cdot 10^{-7} \geq 3,6 \cdot 10^{-5}$, por tanto que la concentración de catión estroncio sea, al menos, 225 M .

Ejercicio 4.- Calcule la entalpía de la reacción de combustión del etanol:

- A partir de las entalpías de formación (en kJ/mol) siguientes: etanol (l) = $-277,67$; agua (l) = $-285,84$; dióxido de carbono (g) = $-393,51$. (Hasta 1,0 puntos)

- A partir de las entalpías de enlace (en kJ/mol) siguientes: $C - C = 347$; $C - H = 414$; $C - O = 360$; $O = O = 498$; $C = O = 798$; $O - H = 464$. (Hasta 1,0 puntos)

Reacción planteada en el problema es la siguiente:



a) Como la entalpía es una función de estado, su variación en un proceso sólo depende del estado inicial y final, por lo que se puede calcular a partir de las entalpías de formación estándar de los reactivos y productos, multiplicadas por los correspondientes coeficientes estequiométricos:

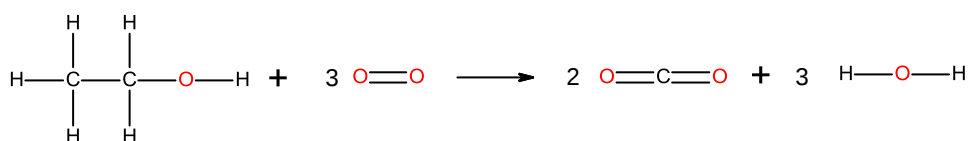
$$\Delta H^\circ_r = \sum n \Delta H^\circ_{\text{productos}} - \sum m \Delta H^\circ_{\text{reactivos}} = 2 \Delta H^\circ_f (\text{CO}_{2(\text{g})}) + 3 \Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) - \Delta H^\circ_f (\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{(\text{l})}) - 3 \Delta H^\circ_f (\text{O}_{2(\text{g})}) = 2 (-393,51 \text{ kJ.mol}^{-1}) + 3 (-285,84 \text{ kJ.mol}^{-1}) - (-277,67 \text{ kJ.mol}^{-1}) - 3 \cdot 0$$

Las entalpías estándar de formación de los elementos son cero.

$$\Delta H^\circ_r = -1366,87 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Dado que es menor que cero, es una reacción exotérmica.

b)



En función de los enlaces que presentan tanto reactivos como productos, hay que romper (aportando energía) 5 enlaces C – H, 1 enlace C – C, 1 enlace C – O, 1 enlace O – H y 3 enlaces O = O. En cambio, hay que formar (proceso en el que se desprende energía) 4 enlaces C = O y 6 enlaces O – H.

Como las energías que nos dan son positivas correspondientes a las energías necesarias para romper los enlaces, la entalpía de la reacción tendrá como expresión:

$$\Delta H^\circ_r = \sum n \Delta H^\circ_{\text{enlaces rotos}} - \sum m \Delta H^\circ_{\text{enlaces formados}} = 5 \cdot 414 \text{ kJ.mol}^{-1} + 347 \text{ kJ.mol}^{-1} + 360 \text{ kJ.mol}^{-1} + 464 \text{ kJ.mol}^{-1} + 3 \cdot 498 \text{ kJ.mol}^{-1} - 4 \cdot 798 \text{ kJ.mol}^{-1} - 6 \cdot 464 \text{ kJ.mol}^{-1} = 4375 \text{ kJ.mol}^{-1} - 5976 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_r = -1241 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Ejercicio 5.- Escriba las fórmulas desarrolladas de todos los isómeros posibles de fórmula molecular C_4H_8 . Nombre los compuestos. (Hasta 0,8 puntos)

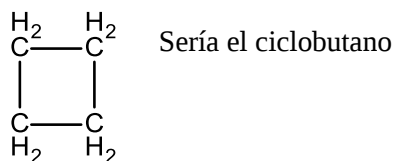
b. ¿Qué tipos de compuestos se obtendrían cuando los compuestos anteriores se tratan con agua en las condiciones adecuadas? (Hasta 0,2 puntos)

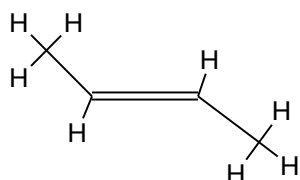
c. Escriba las posibles reacciones y denomine los productos de reacción. (Hasta 1,0 puntos)

a) La fórmula C_4H_8 nos indica que presenta una insaturación o un ciclo.

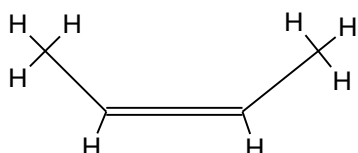
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, sería el 1-buteno
 $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$, sería el 2-buteno } son isómeros de posición

$\text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_3$ sería el metilpropeno
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}_3$ } isómeros de cadena



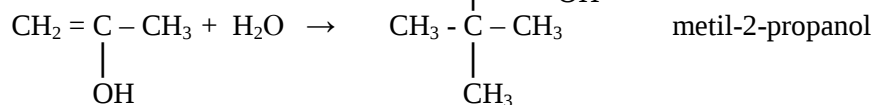
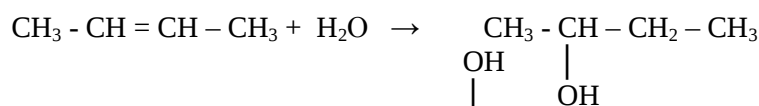
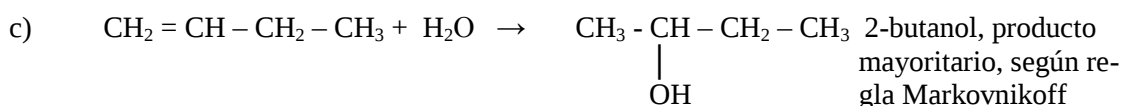


trans-2-buteno



cis-2-buteno

b) Los alcanos no reaccionan con el agua.
Los alquenos reaccionan con el agua formando alcoholes.



BLOQUE B

Ejercicio 1.- En relación con la estructura atómica:

- Escriba el nombre y la configuración electrónica completa y ordenada de los elementos de número atómico 15, 19, 23 y 34. (Hasta 0,8 puntos)
- Enuncie el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund y deduzca razonadamente cuántos electrones desapareados tiene cada uno de los elementos antes citados en su estado fundamental. (Hasta 1,2 puntos)

a) Para hacer la configuración electrónica de los átomos en el estado fundamental (de menor energía) utilizamos el diagrama de Moeller, obteniendo los siguientes resultados:

P (Z = 15): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, corresponde al tercer periodo y al grupo 15, siendo el fósforo.

K (Z = 19): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, corresponde al cuarto periodo y al grupo 1, es el potasio.

V (Z = 23): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$, corresponde al cuarto periodo y al grupo 5, vanadio.

Se (Z = 34): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$, corresponde al cuarto periodo y al grupo 16, el selenio.

b) Principio de exclusión de Pauli: dos electrones de un mismo átomo no pueden tener los cuatro números cuánticos iguales.

Regla de máxima multiplicidad de Hund: los electrones que entran en orbitales degenerados con igual energía, lo hacen ocupando el mayor número posible de ellos, de tal forma que se coloquen lo más desapareados posible.

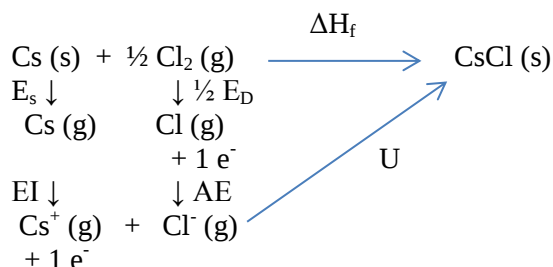
Para ver cuántos electrones desapareados tiene cada átomo hacemos el diagrama de cajas del último nivel parcialmente ocupado

P	$\uparrow\downarrow$ 3s	$\uparrow \uparrow \uparrow$ 3p	3 electrones desapareados
K	$\uparrow$ 4s	$\square \square \square$ 3p	1 electrón desapareado
V	$\uparrow\downarrow$ 4s	$\uparrow \uparrow \uparrow \square \square$ 3d	3 electrones desapareados
Se	$\uparrow\downarrow$ 4s	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$ 3p	2 electrones desapareados

Ejercicio 2.- Calcule la energía reticular del cloruro de cesio utilizando un ciclo de Born-Haber elaborado con las magnitudes termodinámicas que se proporcionan. (Hasta 2,0 puntos)

Datos:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{sublimación}}(\text{cesio}) &= 78,2 \text{ kJ/mol}; & \Delta H_{\text{disociación}}(\text{cloro}) &= 244 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H_{\text{ionización}}(\text{cesio}) &= 375,7 \text{ kJ/mol} & \Delta H_{\text{afinidad electrónica}}(\text{cloro}) &= -348 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H_{\text{formación}}(\text{cloruro de cesio}) &= -442,8 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$



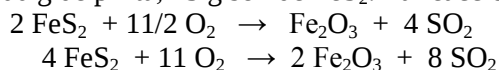
Aplicando la ley de Hess, la energía intercambiada en la formación de un mol de CsCl (s) tiene que ser la misma por el camino directo, la reacción de formación (ΔH_f), que por el camino indirecto, a través de la obtención de los átomos en estado gaseoso y su posterior ionización, lo que constituye el llamado ciclo de Born-Haber.

$$\begin{aligned}\Delta H_f &= E_s + EI + \frac{1}{2} E_D + AE + U \\ -442 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} &= 78,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 375,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + \frac{1}{2} 244 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + (-348 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) + U \\ U &= -669,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Ejercicio 3.- En un horno de combustión se quema una tonelada de pirita que contiene el 75 % en peso de disulfuro de hierro. Calcule:

- La masa de óxido de hierro(III) obtenido si el rendimiento del proceso de combustión es del 60 %. (Hasta 1,0 puntos)
- El volumen de dióxido de azufre obtenido, en las condiciones anteriores, si el gas se recoge a 17 °C y a 850 mmHg de presión. (Hasta 0,5 puntos)
- El volumen de oxígeno consumido en condiciones normales. (Hasta 0,5 puntos)

a) De cada 100 g de pirita, 75 g son de FeS_2 . La reacción de combustión es la siguiente:



Si tiene un rendimiento del 60 %, significa que por cada 100 g teóricos que se deber, se obtendrán 60 realmente. Calculamos la cantidad de disulfuro de hierro que hay en la tonelada de pirita, y el número de moles del mismo. A partir de la relación estequiométrica calculamos las moles y luego los gramos de óxido de hierro (III) teóricos que se obtendrían y con el rendimiento, los gramos que realmente se obtendrán.

$$1 \text{ T pirita} \times \frac{10^6 \text{ g pirita}}{1 \text{ T pirita}} \times \frac{75 \text{ g FeS}_2}{100 \text{ g pirita}} \times \frac{1 \text{ mol FeS}_2}{119,99 \text{ g FeS}_2} \times \frac{2 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{4 \text{ mol FeS}_2} \times \frac{159,7 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \text{ teóricos}}{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3} \times \frac{60 \text{ g reales}}{100 \text{ g teóricos}} = 299462,46 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \text{ se obtendrán realmente} = 299,46 \text{ kg Fe}_2\text{O}_3$$

b) Partiendo de las condiciones anteriores y el rendimiento del 60 %, calculamos igual que antes las moles de disulfuro y con la relación estequiométrica las moles de dióxido de azufre.

$$T = 17^\circ\text{C} + 273 = 290 \text{ K}; \quad P = 850 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 1,12 \text{ atm}$$

$$10^6 \text{ g pirita} \times \frac{75 \text{ g FeS}_2}{100 \text{ g pirita}} \times \frac{1 \text{ mol FeS}_2}{119,99 \text{ g FeS}_2} \times \frac{8 \text{ mol SO}_2}{4 \text{ mol FeS}_2} = 1,25 \cdot 10^4 \text{ mol SO}_2$$

Suponiendo un comportamiento ideal, calculamos el volumen de dicho gas.

$$V_{\text{SO}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{1,25 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 290 \text{ K}}{1,12 \text{ atm}} = 2,65 \cdot 10^5 \text{ L teóricos} \cdot \frac{60 \text{ L reales}}{100 \text{ L teóricos}} = 1,59 \cdot 10^5 \text{ L SO}_2$$

c) Igual que antes y con la relación estequiométrica con el oxígeno, calculamos las moles de oxígeno necesarias para que reaccione la cantidad de disulfuro que tenemos y si tenemos condiciones normales, presión 1 atm y temperatura 273 K, podemos calcular el volumen de oxígeno que necesitaríamos.

$$10^6 \text{ g pirita} \times \frac{75 \text{ g FeS}_2}{100 \text{ g pirita}} \times \frac{1 \text{ mol FeS}_2}{119,99 \text{ g FeS}_2} \times \frac{11 \text{ mol O}_2}{4 \text{ mol FeS}_2} = 1,72 \cdot 10^4 \text{ mol O}_2$$

Suponiendo un comportamiento ideal.

$$V_{\text{O}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{1,72 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 3,85 \cdot 10^5 \text{ L se consumen}$$

Ejercicio 4.- Para el equilibrio $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$, la constante de equilibrio es $K_c = 54,8$ a 425°C .

a. ¿Cuáles serán las concentraciones en el equilibrio si 0,60 moles de HI se calientan a esta temperatura en un volumen de 1,0 litros? (Hasta 1,2 puntos)

b. ¿Cuál es el porcentaje de disociación del HI? (Hasta 0,8 puntos)

Datos del problema: volumen es 1 litro y la temperatura 425°C , es decir, 698 K.

Suponemos que se disocian $2x$ moles de yoduro de hidrógeno obteniéndose x moles de yodo y x moles de yoduro de hidrógeno.

	$\text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{I}_2(\text{g})$	$\leftrightarrow$	$2 \text{HI}(\text{g})$
Moles iniciales	0		0		0,6
Moles reaccionan	x		x		2 x
Moles equilibrio	$x = 0,3\alpha$		$x = 0,3\alpha$		$0,6 - 2x$
Concentración equilibrio (mol/L)	$0,3\alpha$		$0,3\alpha$		$0,6 (1 - \alpha)$

El grado de disociación, α , es igual al número de moles disociadas, $2x$, dividido entre las moles iniciales: $\alpha = 2x / 0,6$

Aplicamos la ley del equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]_{eq}^2}{[\text{I}_2]_{eq} \cdot [\text{H}_2]_{eq}} \quad 54,8 = \frac{[0,6 (1 - \alpha)]^2}{0,3 \alpha \cdot 0,3 \alpha}$$

$$54,8 = \frac{0,3 \cdot 0,3 \cdot 4 (1 + \alpha^2 - 2\alpha)}{0,3 \cdot 0,3 \cdot \alpha^2} \quad 54,8 \alpha^2 = 4 + 4 \alpha^2 - 8 \alpha \quad 50,8 \alpha^2 + 8\alpha - 4 = 0$$

$$\alpha = \frac{-8 \pm \sqrt{64 + 812,8}}{101,6} = \frac{-8 + 29,61}{101,6} = 0,213$$

$$\alpha = 0,213$$

$$[H_2]_{eq} = [I_2]_{eq} = 0,3 \cdot 0,213 \text{ M} = 0,064 \text{ M}$$

$$[HI]_{eq} = 0,6 (1 - 0,213) = 0,472 \text{ M}$$

b) Hemos obtenido directamente el valor del grado de disociación, con lo cual solo falta obtener a partir de éste, el porcentaje.

$$\alpha_{\%} = \frac{\text{mol disociadas}}{\text{mol iniciales}} \times 100 \quad \alpha_{\%} = 0,213 \cdot 100 \quad \alpha_{\%} = 21,3 \%$$

Ejercicio 5.- Necesitamos preparar 1 L de disolución de ácido nítrico 10^{-1} molar y en el laboratorio se dispone de ácido nítrico del 62,7 % en peso y densidad $1,38 \text{ g/cm}^3$.

a. Calcule el volumen que hay que utilizar de la disolución de ácido nítrico concentrada. (Hasta 1,0 puntos)

b. Explique cómo procedería para preparar la disolución 10^{-1} M. (Hasta 0,5 puntos)

c. Nombre y dibuje el material de laboratorio que utilizaría. (Hasta 0,5 puntos)

a) Partiendo del litro de disolución 0,1 M de ácido nítrico que tenemos que preparar, calculamos las moles de ácido nítrico que habría en dicho litro y luego los gramos del mismo, con lo que podemos calcular la cantidad de ácido nítrico concentrado que necesitamos, teniendo en cuenta su tanto por ciento en masa y a través de su densidad el volumen de dicho ácido concentrado:

$$1 \text{ L disolución} \times \frac{0,1 \text{ mol } HNO_3}{1 \text{ L disolución}} \times \frac{63,02 \text{ g } HNO_3}{1 \text{ mol } HNO_3} \times \frac{100 \text{ g ácido}}{62,7 \text{ g } HNO_3} \times \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ ácido}}{1,38 \text{ g ácido}} = 7,28 \text{ cm}^3 \text{ ácido}$$

b) En un vaso de precipitados, echamos unos 600 mL de agua. Con una pipeta tomamos 7,28 mL de la botella de ácido nítrico comercial y los añadimos al agua. Agitamos con una varilla de vidrio para homogeneizar la disolución y, con ayuda de un embudo, echamos el contenido en un matraz aforado de 1 L.

Lavamos varias veces con una pequeña cantidad agua el vaso de precipitados utilizado, añadiendo esta agua al matraz aforado.

Con un frasco lavador añadimos agua hasta alcanzar el cuello del matraz aforado. Con un cuentagotas añadimos agua hasta llegar a la marca de enrase del matraz, cuidando que el menisco que forma la superficie libre del agua sea tangente por encima a dicha marca.

SELECTIVIDAD JUNIO 2010

BLOQUE A

Ejercicio 1.- Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

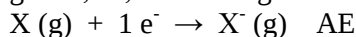
- Defina radio iónico, radio atómico, electronegatividad y afinidad electrónica. (Hasta 1,2 puntos)
- Dadas las siguientes configuraciones electrónicas más externas: i) ns^1 ; ii) ns^2np^1 ; iii) ns^2np^3 ; iv) ns^2np^6 . Identifique el grupo y el nombre de todos los átomos que puedan tener esa configuración. (Hasta 0,8 puntos)

a) Radio iónico: tamaño de un catión o de un anión. El radio de los cationes es menor que el de los átomos neutros de procedencia mientras que el de los aniones es mayor.

Radio atómico de un elemento: es la mitad de la distancia internuclear mínima que presenta una molécula diatómica de ese elemento en estado sólido considerando a los átomos como esferas impenetrables.

Electronegatividad: medida de la capacidad de un átomo para competir por (atraer hacia sí) el par de electrones que comparte con otro átomo al que está unido por enlace covalente.

Afinidad electrónica: variación de energía que se produce cuando un átomo neutro, X, en estado gaseoso, y en su estado electrónico fundamental adquiere un electrón y se transforma en un ion mononegativo, X⁻, en estado gaseoso y estado electrónico fundamental.



b) i) ns¹ grupo 1 (alcalinos): Hidrógeno, litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y francio.

ii) ns² np¹ grupo 13 (boroideos): boro, aluminio, galio, indio, talio.

iii) ns² np³ grupo 15 (nitrogenoideos): nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio y bismuto.

iiii) ns² np⁶ grupo 18 (gases nobles): helio, neón, argón, kriptón, xenón y radón.

Ejercicio 2.- Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

- Escriba la configuración electrónica de las siguientes especies: H, He⁺, Li²⁺, F, Na, Se, Cs y I. (Hasta 0,8 puntos)
- A 25 °C la solubilidad del bromuro de plata es 5,74.10⁻⁷. Calcule el producto de solubilidad de dicha sal a esa temperatura. (Hasta 1,2 puntos)

H (Z = 1): 1s¹

He (Z = 2): 1s²

He⁺ (Z = 2): 1s¹, ha perdido un electrón

Li (Z = 3): 1s² 2s¹

Li²⁺ (Z = 3): 1s¹, ha perdido dos electrones

F (Z = 9) 1s² 2s² 2p⁵

Na (Z = 11): 1s² 2s² 2p⁶ 3s¹

Se (Z = 34): 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s² 4p⁴

Cs (Z = 55): 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 5s² 5p⁶ 6s¹

I (Z = 53): 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 5s² 5p⁵

b) siendo s la solubilidad molar del bromuro de plata, moles disueltas por litro de disolución.

	AgBr (s)	↔	Ag ⁺ (aq)	+	Br ⁻ (aq)
Moles disueltas por volumen	s		s		s

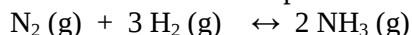
Aplicamos la ley del equilibrio químico:

$$K_s = [Ag^+] [Br^-]$$

$$K_s = s \cdot s = s^2$$

$$K_s = (5,74 \cdot 10^{-7})^2 = 3,29 \cdot 10^{-13}$$

Ejercicio 3.- En un matraz de 4 litros se introducen 4 moles de N₂ y 12 moles de H₂, calentándose la mezcla hasta 371 °C. A esta temperatura se establece el equilibrio:



Si la reacción tiene lugar en un 60 %, calcule:

- La concentración de cada especie en el equilibrio. (Hasta 0,6 puntos)
- Las constantes K_c y K_p para ese equilibrio. (Hasta 1,0 puntos)
- ¿Cómo afecta al equilibrio un aumento de la presión? Justifique la respuesta. (Hasta 0,4 puntos)

Tenemos un equilibrio homogéneo.

a) siendo x las moles de nitrógeno que reaccionan, tendremos las siguientes relaciones:

	$N_2(g)$	+	$3 H_2(g)$	$\leftrightarrow$	$2 NH_3(g)$
Moles iniciales	4		12		0
Moles reaccionan	x		3x		2x
Moles equilibrio	$4 - x$		$12 - 3x$		$2x$
Concentración equilibrio (mol/L)	$(4 - 2,4)/4 = 0,4$		$(12 - 7,2)/4 = 1,2$		$4,8/4 = 1,2$

Número total de moles = $4 - x + 12 - 3x + 2x = 16 - 2x = 11,2$

$V = 4 \text{ L}$

$T = 371 + 273 = 644 \text{ K}$

Si la reacción transcurre en un 60 %, siendo x las moles que reaccionan $x = 0,6 \cdot 4 = 2,4 \text{ mol}$ para el nitrógeno, y por tanto para el hidrógeno $3x = 7,2 \text{ mol}$. Por tanto, en el equilibrio se obtienen las concentraciones molares que se indican en la tabla.

$[N_2]_{\text{equilibrio}} = 0,4 \text{ M}$

$[H_2]_{\text{equilibrio}} = [NH_3]_{\text{equilibrio}} = 1,2 \text{ M}$

b) Aplicando la ley del equilibrio:

$$K_c = \frac{[NH_3]_{eq}^2}{[N_2]_{eq}[H_2]_{eq}^3}$$

$$K_c = 1,2^2 / (0,4 \cdot 1,2^3) = 2,08$$

Equilibrio está desplazado hacia los productos.

$$K_p = \frac{[NH_3]_{eq}^2 (RT)^2}{[N_2]_{eq} RT [H_2]_{eq}^3 (RT)^3} = \frac{K_c}{(RT)^2} = \frac{2,08}{(0,082 \cdot 644)^2}$$

$$K_p = 7,47 \cdot 10^{-4}$$

c) Si aumenta la presión disminuye el volumen. El principio de Le Châtelier indica que el equilibrio se desplaza de tal modo que el volumen aumente, lo hará hacia el miembro con mayor número de moles gaseosos. Como en el primer miembro hay $1 + 3 = 4$ moles mientras que en el segundo sólo hay dos, el sistema evoluciona descomponiendo amoníaco.

Ejercicio 4.- La adición de 0,4 moles de una base débil a un determinado volumen de agua permite la obtención de 0,5 L de una disolución con pH igual a 11. Calcule:

- La concentración inicial de la base en esta disolución. (Hasta 0,5 puntos)
- La concentración de iones OH^- de la misma. (Hasta 0,5 puntos)
- La constante de la base K_b . (Hasta 1,0 puntos)

Suponiendo que la base acepta un H^+ del agua:

$V = 0,5 \text{ L}$

$n_o = 0,4 \text{ mol}$

$\alpha = x / n_o$, por tanto, $x = n_o \cdot \alpha$

	$B(aq) + H_2O(l) \leftrightarrow BH^+(aq) + OH^-(aq)$		
Moles iniciales	n_o	0	0
Moles reaccionan	x	x	x
Moles equilibrio	$n_o - x = n_o (1 - \alpha)$	$n_o \alpha$	$n_o \alpha$
Concentración equilibrio (mol/L)	$(n_o / V) (1 - \alpha) = c_o (1 - \alpha)$	$(n_o / V) \alpha = c_o \alpha$	$c_o \alpha$

a) $c_o = n_o / V = 0,4 \text{ mol B} / 0,5 \text{ L disolución}$, por tanto $c_o = [B]_o = 0,8 \text{ M}$

b) $[OH^-] = c_o \cdot \alpha$ y $pOH = -\log [OH^-]$

Como conocemos el pH y se cumple que $pH + pOH = 14$

$$pOH = 14 - 11 = 3$$

$$-\log [OH^-] = 3 ; \log [OH^-] = -3$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ M}$$

d) Aplicando la ley del equilibrio

$$K_b(B) = \frac{[\text{BH}^+]_{eq}[\text{OH}^-]_{eq}}{[\text{B}]_{eq}} = \frac{(c_o \alpha)^2}{c_o(1 - \alpha)}$$

Como $[\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} = 0,8 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \alpha$; por tanto $\alpha = 1,25 \cdot 10^{-3}$

$$K_b(B) = \frac{c_o \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0,8 (1,25 \cdot 10^{-3})^2}{1 - 1,25 \cdot 10^{-3}}$$

$$K_b(B) = 1.25 \cdot 10^{-6}$$

Ejercicio 5.- En una botella de ácido clorhídrico concentrado figuran los siguientes datos: 36 % en masa de HCl, densidad $1,18 \text{ g/cm}^3$. Calcule:

- La molaridad, molalidad y la fracción molar del ácido. (Hasta 1,2 puntos)
 - El volumen de este ácido concentrado que se necesita para preparar un litro de disolución 2 M. (Hasta 0,6 puntos)
 - Detalle como llevaría a cabo el apartado b) y el material a emplear necesario para dicho fin. (Hasta 0,2 puntos)
- a) El 36 % en masa, supone que de cada 100 g de disolución, 36 g son de HCl y 64 g de agua.

Si la densidad es $1,18 \text{ g.cm}^{-3}$ significa que en un cm^3 hay 1,18 g de disolución.

$$1,18 \frac{\text{g disolución}}{\text{cm}^3 \text{ disolución}} \times \frac{10^3 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}{1 \text{ dm}^3 \text{ disolución}} \times \frac{1 \text{ dm}^3 \text{ disolución}}{1 \text{ L disolución}} \times \frac{36 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \\ \times \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,46 \text{ g HCl}} = 11,65 \frac{\text{mol HCl}}{\text{L disolución}}$$

La molaridad es, por tanto, 11,65 M.

$$1,18 \frac{\text{g disolución}}{\text{cm}^3 \text{ disolución}} \times \frac{10^3 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}{1 \text{ L disolución}} \times \frac{64 \text{ g H}_2\text{O}}{100 \text{ g disolución}} \times \frac{1 \text{ kg H}_2\text{O}}{10^3 \text{ g H}_2\text{O}} \\ = 0,7552 \frac{\text{kg H}_2\text{O}}{\text{L disolución}}$$

Como

$$m = \frac{\text{mol soluto (HCl)}}{\text{Kg disolvente (H}_2\text{O)}}$$

$$m = \frac{11,65 \frac{\text{mol HCl}}{\text{L disolución}}}{0,7552 \frac{\text{kg H}_2\text{O}}{\text{L disolución}}} = 15,43 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

$$\chi_{\text{HCl}} = \frac{\text{mol HCl}}{\text{mol totales}}$$

$$1,18 \frac{\text{g disolución}}{\text{cm}^3 \text{ disolución}} \times \frac{10^3 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}{1 \text{ L disolución}} \times \frac{64 \text{ g H}_2\text{O}}{100 \text{ g disolución}} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18,02 \text{ g H}_2\text{O}} \\ = 41,91 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{L disolución}}$$

$$\chi_{HCl} = \frac{11,65 \frac{mol}{L}}{11,65 \frac{mol}{L} + 41,91 \frac{mol}{L}}$$

$$\chi_{HCl} = 0,22$$

b)

$$1 \text{ L disolución} \times \frac{2 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L disolución}} \times \frac{36,45 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \times \frac{100 \text{ g disolución}}{36 \text{ g HCl}} \times \frac{1 \text{ cm}^3}{1,18 \text{ g disolución}} \\ = 171,66 \text{ cm}^3$$

Por tanto, del ácido concentrado hay que tomar 171,66 cm³.

c) Con una pipeta provista de un émbolo tomamos 171,66 mL de ácido de la botella y los añadimos a un vaso de precipitados que contiene 500 mL de agua. Agitamos, para homogeneizar la disolución con una varilla de vidrio y echamos el contenido en un matraz aforado de 1 L con ayuda de un embudo.

Lavamos varias veces el vaso de precipitados con pequeñas cantidades de agua; agua que vamos añadiendo al matraz aforado.

Con un frasco lavador, añadimos agua hasta llegar al cuello del matraz. En ese momento, y con un cuentagotas, vamos añadiendo lentamente más agua hasta llegar a la marca del enrase del matraz, cuidando que el menisco que forma quede tangente por encima a dicha marca.

Agitamos suavemente, tapamos y etiquetamos el matraz.

BLOQUE B

Ejercicio 1.- Razone si los siguientes enunciados son verdaderos o falsos:

- Los metales son buenos conductores de la corriente eléctrica y del calor. (Hasta 0,5 puntos)
 - Los sólidos covalentes moleculares tienen puntos de fusión y ebullición elevados. (Hasta 0,5 puntos)
 - Todos los compuestos iónicos, disueltos en agua, son buenos conductores de la corriente eléctrica. (Hasta 0,5 puntos)
 - Los compuestos covalentes polares son solubles en disolventes polares. (Hasta 0,5 puntos)
- a) La corriente eléctrica está constituida por cargas eléctricas en movimiento y el calor se transmite por choques entre las partículas. Como en los metales hay una nube de electrones (cargas) deslocalizados, que se pueden mover (y chocar) por toda la estructura, la afirmación es cierta.
- b) los sólidos covalentes moleculares forman estructuras cristalinas compuestas por moléculas unidas por fuerzas intermoleculares que, dependiendo de si la molécula es polar o no, serán puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Waals dipolo-dipolo o bien de dispersión o London. La energía para debilitar (fundir) o romper estas fuerzas intermoleculares, aun siendo bastante variable, en cualquier caso es inferior a las necesarias para fundir compuestos iónicos, metálicos o covalentes atómicos, en los que en todos los casos la fusión implica la rotura de enlaces químicos. Por ello, la afirmación es falsa.
- c) Todos los compuestos iónicos que se disuelven sí son buenos conductores: los iones que forman el cristal se pueden mover libremente por la disolución y son los que transportan la carga.

d) Ciertamente: la parte positiva del compuesto covalente puede rodearse de la parte negativa ($O^{\delta-}$) de varias moléculas de agua y viceversa; anulando las interacciones entre moléculas covalentes.

Ejercicio 2.- Responda razonadamente las siguientes cuestiones:

- ¿Es posible que los números cuánticos para un electrón situado en un orbital 2p sean (2,0,0, $\frac{1}{2}$)? (Hasta 0,4 puntos)
- Indique dos posibles combinaciones de números cuánticos, por elemento, para el electrón de valencia de los átomos de Na y K. (Hasta 0,8 puntos)
- Defina momento dipolar de enlace y momento dipolar de una molécula. Explique cada caso con un ejemplo. (Hasta 0,8 puntos)

a) para el orbital 2p significa que el número cuántico principal es igual a 2 y el número cuántico orbital vale 1.

Los posibles valores del número cuántico magnético, que puede valer los números enteros desde $-l$ a $+l$, serán por tanto: -1, 0, +1. Y el número cuántico de spin puede valer $\pm \frac{1}{2}$.

Los valores dados corresponden a un orbital 2s, no a uno 2p.

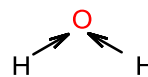
b) Na ($Z = 11$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. El nivel externo corresponde a $3s^1$, por lo que el número cuántico principal valdrá 3, el número cuántico orbital valdrá 0, al igual que el número cuántico magnético. Por tanto, será (3, 0, 0, $\frac{1}{2}$) y (3, 0, 0, $-\frac{1}{2}$).

K ($Z = 19$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. El nivel externo será $4s^1$, y el número cuántico principal será 4, el número cuántico orbital será 0, al igual que el número cuántico magnético.

(4, 0, 0, $\frac{1}{2}$) y (4, 0, 0, $-\frac{1}{2}$).

c) Momento dipolar de enlace: magnitud que cuantifica la aparición de una carga parcial de distinto signo en los átomos unidos por un enlace covalente debida a la diferencia de electronegatividad entre ellos. Es una magnitud vectorial que viene dada por la expresión $\mu = \delta \cdot d$, y su dirección es la que une a los átomos que forman el enlace y el sentido del átomo con carga parcial positiva al átomo con carga parcial negativa. Por ejemplo, el enlace O-H es polar porque el oxígeno es más electronegativo que el hidrógeno, estando dirigido el vector por tanto desde el hidrógeno al oxígeno ($H \rightarrow O$).

El momento dipolar de una molécula es la suma vectorial de todos los momentos dipolares de los enlaces que presenta. Depende de la geometría de la molécula. Así por ejemplo, la molécula de agua que es angular, presentará un momento dipolar de enlace para cada uno de los dos enlaces O-H y en función de su geometría, dichos momentos no se anulan. Si ambos tuvieran la misma dirección sí se anularían.



Ejercicio 3.- Una disolución 0,20 M de ácido acético está ionizada el 0,95 %. Calcule:

- La constante del ácido K_a . (Hasta 0,7 puntos)
- El grado de disociación de una disolución 0,10 M de dicho ácido. (Hasta 0,7 puntos)
- El pH de ambas disoluciones ácidas. (Hasta 0,6 puntos)

Tenemos un ácido débil parcialmente ionizado: 0,95 % ionizado implica que

$$\alpha = 0,0095 = x / n_0$$

$$x = n_0 \cdot 0,0095$$

	$CH_3-COOH (aq) + H_2O (l) \leftrightarrow CH_3-COO^- (aq) + H_3O^+ (aq)$		
Moles iniciales	n_0	0	0
Moles reaccionan	x	x	x
Moles equilibrio	$n_0 - x = n_0 (1 - \alpha)$	$n_0 \alpha$	$n_0 \alpha$
Concentración equilibrio (mol/L)	$(n_0 / V) (1 - \alpha) = c_0 (1 - \alpha)$	$(n_0 / V) \alpha = c_0 \alpha$	$c_0 \alpha$

- Aplicando la ley del equilibrio, como $\alpha = 0,0095$ y $c_0 = 0,2$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}} = \frac{(0,2 \cdot 0,0095)^2}{0,2(1 - 0,0095)}$$

$$K_a = 1,82 \cdot 10^{-5}$$

b) Si no varía la temperatura, K_a es la calculada en el apartado a)

$$1,82 \cdot 10^{-5} = \frac{(0,1 \cdot \alpha)^2}{0,1(1 - \alpha)}$$

$$1,82 \cdot 10^{-6} - 1,82 \cdot 10^{-6} \alpha = 0,01 \alpha^2$$

$$0,1 \alpha^2 + 1,82 \cdot 10^{-5} \alpha - 1,82 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$\alpha = \frac{-1,82 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(3,31 \cdot 10^{-10} + 7,28 \cdot 10^{-6})}}{0,2} = \frac{-1,82 \cdot 10^{-5} + 2,7 \cdot 10^{-3}}{0,2} = 0,0134$$

$\alpha = 0,0134$, el ácido acético está disociado en un 1,34 %

c) Como $pH = -\log [H_3O^+] = -\log c_0 \alpha$

$$pH_{(0,2 M)} = -\log (0,2 \cdot 0,0095) = 2,72$$

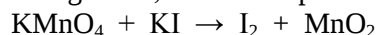
$$pH_{(0,1 M)} = -\log (0,1 \cdot 0,134) = 1,87$$

Ejercicio 4.- El permanganato potásico ($KMnO_4$) reacciona con el yoduro potásico (KI), en disolución básica, obteniéndose como productos: yodo (I_2) y óxido de manganeso (IV) (MnO_2).

a) Ajuste la ecuación iónica y molecular por el método del ion-electrón. (Hasta 1,5 puntos)

b) Calcule la cantidad de óxido de manganeso (IV) que se obtendría al reaccionar completamente 150 mL de una disolución de permanganato de potasio al 5 % en masa con densidad $1,10 \text{ g.mL}^{-1}$. (Hasta 0,5 puntos)

La reacción planteada es la siguiente, en sus compuestos básicos:



El permanganato se reduce a dióxido de manganeso (IV), es el oxidante.

El yoduro se oxida a yodo molecular, es el reductor.

Semirreacción de oxidación: $3 (2 I^- \rightarrow I_2 + 2 e^-)$

Semirreacción de reducción: $2 (MnO_4^- + 3e^- + 2 H_2O \rightarrow MnO_2 + 4 OH^-)$

Sumadas las dos semirreacciones: $6 I^- + 2 MnO_4^- + 4 H_2O \rightarrow 3 I_2 + 2 MnO_2 + 8 OH^-$

La ecuación molecular ajustada: $6 KI + 2 KMnO_4 + 4 H_2O \rightarrow 3 I_2 + 2 MnO_2 + 8 KOH$

b)

$$150 \text{ mL disolución} \times \frac{1,1 \text{ g disolución}}{1 \text{ mL disolución}} \times \frac{5 \text{ g } KMnO_4}{100 \text{ g disolución}} \times \frac{1 \text{ mol } KMnO_4}{158,04 \text{ g } KMnO_4}$$

$$\times \frac{2 \text{ mol } MnO_2}{2 \text{ mol } KMnO_4} \times \frac{86,94 \text{ g } MnO_2}{1 \text{ mol } MnO_2} = 4,54 \text{ g } MnO_2 \text{ se obtendrán}$$

Ejercicio 5.- Para la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno para dar agua y oxígeno a 298 K.

a) Calcule ΔH° y ΔS° estándar de la reacción. (Hasta 1,4 puntos)

b) Razone si el peróxido de hidrógeno será estable a 298 K. (Hasta 0,6 puntos)

DATOS: ΔH°_f ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) H_2O (l) = -285,8; H_2O_2 (l) = -187,8.

S° ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) H_2O (l) = 69,9; H_2O_2 (l) = 109,6; O_2 (g) = 205,1.

Solución: La reacción planteada es la siguiente: H_2O_2 (l) $\rightarrow$ $\frac{1}{2} O_2$ (g) + H_2O (l)

a) Como la entalpía y la entropía son funciones de estado, su variación sólo depende de los estados inicial y final.

$$\Delta H^\circ_r = \frac{1}{2} \Delta H^\circ_f (O_{2(g)}) + \Delta H^\circ_f (H_2O_{(l)}) - \Delta H^\circ_f (H_2O_{2(l)}) = 0 + (-285,8 \text{ kJ.mol}^{-1}) + 187,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Ya que la entalpía de formación de los elementos en su estado estándar es cero.

$$\Delta H_r^\circ = -98 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Por tanto se desprenden 98 kJ por cada mol de agua oxigenada que se descomponga.

$$\begin{aligned}\Delta S_r^\circ &= S^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \frac{1}{2} S^\circ(\text{O}_2) - S^\circ(\text{H}_2\text{O}_2) = \\ &69,9 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1} + \frac{1}{2} 205,1 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1} - 109,6 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1} \\ \Delta S_r^\circ &= 62,85 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

- b) El agua oxigenada será estable si no se descompone a 298 K, es decir si la reacción dada es no espontánea a esa temperatura.

Para que eso suceda $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ > 0$

$$\Delta G^\circ = -98000 \text{ J.mol}^{-1} - 62,85 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}$$

Lo que implica que siempre será negativa a cualquier temperatura y por tanto, la reacción será espontánea a cualquier temperatura y el agua oxigenada no es estable.

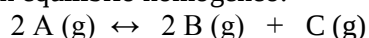
SELECTIVIDAD SEPTIEMBRE 2010

BLOQUE A

Ejercicio 1.- Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

- a) En la reacción exotérmica $2 \text{ A (g)} \leftrightarrow 2 \text{ B (g)} + \text{ C (g)}$, indique cuatro formas de aumentar la concentración de C en el equilibrio. (Hasta 1,2 puntos)
- b) Indique los valores posibles de los números cuánticos n, l, m y s para un electrón situado en un orbital 4 f. (Hasta 0,8 puntos)

Estamos ante un equilibrio homogéneo:



El principio de Le Châtelier establece que ante una perturbación, el sistema responde oponiéndose a dicho cambio.

1ª forma: disminuir la temperatura. El sistema trata de aumentarla, desprendiendo calor. El equilibrio se desplaza hacia la formación de productos y, por tanto, se forma C.

2ª forma: aumentar la presión, disminuyendo el volumen. El sistema trata de aumentar la presión, por lo que el equilibrio se desplaza hacia el miembro con mayor número de moles gaseosas y, por tanto, se forma C.

3ª forma: aumentar la cantidad de A. El sistema trata de reducirla formando productos, por tanto, se forma C.

4ª forma: extraer B o C. El sistema trata de aumentar la cantidad formando productos y se forma una cantidad adicional de C.

- b) Un orbital 4f, implica que tiene un número cuántico principal igual a 4 y un número cuántico orbital, l, igual a 3.

Como el número cuántico magnético, m_l , toma valores enteros comprendidos entre $-l$ y $+l$, en este caso podrá tomar los siguientes valores: -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3.

El número cuántico de spin podrá tomar valores $\pm \frac{1}{2}$, para cada valor de m_l .

Ejercicio 2.- Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

- a) Indique para los siguientes pares de iones cuál es el de mayor radio: K^+ y Ca^{2+} ; S^{2-} y Cl^- . (Hasta 1,2 puntos)
- b) Defina electronegatividad y energía de ionización. (Hasta 0,8 puntos)

a) Los cationes K^+ y Ca^{2+} pertenecen al mismo periodo y el último electrón es el mismo, al igual que el número total de electrones, ya que los dos tienen la estructura electrónica del gas noble del periodo anterior, el argón.

La única diferencia es pues el número de protones del núcleo y como el calcio tiene un protón más que el potasio, el último electrón se verá más atraído en el catión Ca^{2+} , por lo que estará más cerca del núcleo y, por tanto, $r_{Ca^{2+}} < r_{K^+}$.

Lo mismo ocurre para el sulfuro, S^{2-} , y cloruro, Cl^- : tienen igual número de electrones e igual el último electrón, también tienen ambos la configuración electrónica del gas noble argón. Sin embargo, el cloruro tiene un protón más y, por tanto, experimenta una mayor atracción el último electrón del cloruro y estará más cerca del núcleo, teniendo un menor radio, y el sulfuro será el que tendrá mayor radio.

b) Energía de ionización: esta magnitud es la mínima energía necesaria para que un átomo neutro, X, en estado gaseoso y en su estado electrónico fundamental, ceda un electrón de su nivel externo y dé lugar a un ion monopositivo, X^+ , también en estado gaseoso y estado electrónico fundamental.



Electronegatividad es la medida de la capacidad de un átomo para competir por el par de electrones que comparte con otro átomo al que está unido por un enlace covalente.

Ejercicio 3.- La descomposición térmica del carbonato de calcio sólido produce óxido de calcio sólido y dióxido de carbono gas. Calcule:

a) La entalpía estándar de la reacción de descomposición. (Hasta 1,0 puntos)

b) El volumen de CO_2 medido a 25 °C y 1 atm, que se podrá obtener mediante dicha reacción cuando se emplean 5 000 kJ. (Hasta 1,0 puntos)

DATOS: Calores estándar de formación ($kJ \cdot mol^{-1}$) $CaCO_3 = -1207$; $CaO = -635$; $CO_2 = -393$.

Tenemos la reacción: $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

a) Como la entalpía es una función de estado, su variación en un proceso sólo depende de los estados inicial y final y podemos calcular la entalpía de una reacción a través de la entalpía estándar de formación de los reactivos y los productos que intervienen en la misma.

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= \sum n \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum m \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = \Delta H_f^\circ (CO_{2(g)}) + \Delta H_f^\circ (CaO_{(s)}) - \Delta H_f^\circ (CaCO_{3(l)}) \\ &= -393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 635 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-1207 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ \Delta H_r^\circ &= 179 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Hay que aportar 179 kJ de energía por cada mol de carbonato de calcio que queramos descomponer.

b) Tenemos una presión de 1 atm y una temperatura de 25°C, por tanto, 298 K. A partir del valor calculado en el apartado anterior, y teniendo en cuenta que se aportan 5000 kJ, podemos calcular cuántas moles de carbonato de calcio serían necesarias emplear y con la relación estequiométrica calcular las moles de dióxido de carbono.

$$5000 \text{ kJ aportados} \times \frac{1 \text{ mol } CaCO_3}{179 \text{ kJ}} \times \frac{1 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } CaCO_3} = 27,93 \text{ mol } CO_2$$

Suponiendo un comportamiento ideal:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$1 \text{ atm} \times V_{CO_2} = 27,93 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \times 298 \text{ K}$$

$$V_{CO_2} = 682,57 \text{ L de } CO_2$$

Ejercicio 4.- Se desean preparar 250 ml de una disolución de amoníaco 1,0 M a partir de una disolución de amoníaco del 27 % en masa y de $0,9 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ de densidad. Calcule:

- a) El volumen que hay que tomar de la disolución del 27 %. (Hasta 1,2 puntos)
 b) El pH de ambas disoluciones. (Hasta 0,8 puntos)
 DATO: K_b (amoníaco) = $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Disolución 1	Disolución 2
NH_3	NH_3
27 % masa	1 M
$d = 0,9 \text{ g/mL}$	$V = 0,25 \text{ L}$

a) Partimos de calcular las moles que tendríamos en la disolución que deseamos y a partir de la masa molar del amoníaco calculamos los gramos necesarios del mismo, y teniendo en cuenta que partimos de una disolución del 27 % en masa, calcularíamos la masa de dicha solución necesaria y con su densidad, el volumen.

$$0,25 \text{ L disolución}_2 \times \frac{1 \text{ mol } NH_3}{1 \text{ L disolución}_2} \times \frac{17,04 \text{ g } NH_3}{1 \text{ mol } NH_3} \times \frac{100 \text{ g disolución}_1}{27 \text{ g } NH_3} \times \frac{1 \text{ mL disolución}_1}{0,9 \text{ disolución}_1} = 17,53 \text{ mL}$$

Hay que tomar 17,53 mL de la disolución 1.

b) Tenemos una disolución de NH_3 , que es una base débil que estará parcialmente disociada en el agua. Si su grado de disociación es α y las moles iniciales del amoníaco n_o

$$\alpha = x / n_o \quad x = n_o \alpha$$

	$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightarrow$	$NH_4^+(aq)$	$+ OH^-(aq)$
Moles iniciales	n_o	0	0
Moles reaccionan	X	x	x
Moles equilibrio	$n_o - n_o \alpha = n_o(1-\alpha)$	$n_o \alpha$	$n_o \alpha$
Concentración equilibrio (mol/L)	$(n_o/V)(1-\alpha) = c_o(1-\alpha)$	$(n_o/V) \alpha = c_o \alpha$	$c_o \alpha$

$$pOH = -\log c_o \alpha \quad y \quad pH = 14 - pOH$$

Aplicando la ley del equilibrio

$$K_a = \frac{[NH_4^+]_{eq} [OH^-]_{eq}}{[NH_3]_{eq}} \quad 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{c_o^2 \alpha^2}{c_o(1-\alpha)} = \frac{c_o \alpha^2}{(1-\alpha)}$$

Calculamos c_o de la disolución 1

$$0,9 \frac{\text{g disolución}_1}{\text{mL disolución}_1} \times \frac{10^3 \text{ mL disolución}_1}{1 \text{ L disolución}_1} \times \frac{27 \text{ g } NH_3}{100 \text{ g disolución}_1} \times \frac{1 \text{ mol } NH_3}{17,04 \text{ g } NH_3} = 14,26 \text{ M}$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{14,26 \alpha_1^2}{(1-\alpha_1)}$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} \cdot (1-\alpha_1) = 14,26 \alpha_1^2$$

$$\alpha_1 = \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} \pm 3,2 \cdot 10^{-2}}{28,52} = 1,12 \cdot 10^{-3}$$

Por tanto, está disociado en un 0,112 % en la disolución 1.

$$pH_1 = 14 + \log(14,26 \cdot 1,12 \cdot 10^{-3})$$

$$pH_1 = 12,2$$

Disolución 2: la concentración inicial sería la enunciada en el problema 1M.

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{1 \alpha_2^2}{(1 - \alpha_2)}$$

$$\alpha_2^2 + 1,8 \cdot 10^{-5} \alpha_2 - 1,8 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$\alpha_2 = \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} \pm 8,49 \cdot 10^{-3}}{2} = 4,23 \cdot 10^{-3}$$

$$\alpha_2 = 4,23 \cdot 10^{-3}$$

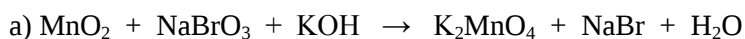
Está disociado en un 0,423 % en la disolución 2.

$$\text{pH}_2 = 14 + \log(1 \cdot 4,23 \cdot 10^{-3}), \text{ por tanto } \text{pH}_2 = 11,63$$

Ejercicio 5.- La reacción del dióxido de manganeso (MnO_2) con bromato sódico (NaBrO_3) en presencia de hidróxido potásico, da como productos manganato potásico (K_2MnO_4), bromuro sódico y agua.

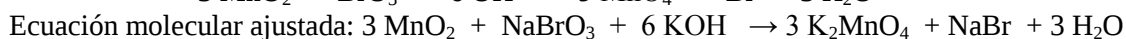
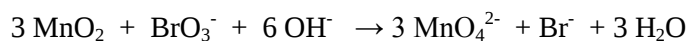
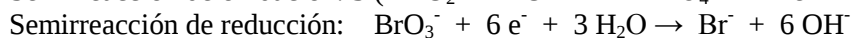
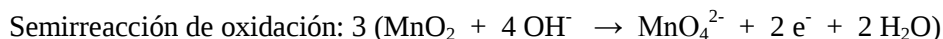
a) Ajuste la ecuación iónica por el método del ion-electrón y determine la ecuación molecular. (Hasta 1,2 puntos)

b) Si el rendimiento de la reacción es del 75 %, calcule los gramos de dióxido de manganeso necesarios para obtener 500 ml de una disolución 0,1 M de manganato potásico. (Hasta 0,8 puntos)



El manganeso pierde $2 e^-$ se oxida es el reductor.

El bromo gana $6 e^-$ se reduce, es el oxidante.



b) Necesitando 0,5 L de una disolución 0,1 molar de manganato de potasio, calculamos las moles correspondientes y a través de la relación estequiométrica el número de moles de dióxido de manganeso, y con su masa molar, la masa del mismo; por último, con el rendimiento calculamos la masa real de dióxido de manganeso necesaria.

$$0,5 \text{ L disolución} \times \frac{0,1 \text{ mol } \text{K}_2\text{MnO}_4}{1 \text{ L disolución}} \times \frac{3 \text{ mol } \text{MnO}_2}{3 \text{ mol } \text{K}_2\text{MnO}_4} \times \frac{86,94 \text{ g } \text{MnO}_2 \text{ teóricos}}{1 \text{ mol } \text{MnO}_2} \\ \times \frac{100 \text{ g } \text{MnO}_2 \text{ reales}}{75 \text{ g } \text{MnO}_2 \text{ teóricos}} = 5,796 \text{ g } \text{MnO}_2$$

Necesitamos realmente 5,796 g de dióxido de manganeso.

BLOQUE B

Ejercicio 1.- El producto de solubilidad del hidróxido de hierro (II) es $1,6 \cdot 10^{-14}$. Calcule:

a) La solubilidad molar del hidróxido de hierro (II) en agua. (Hasta 1,0 puntos)

b) El pH de una disolución saturada de esta sal. (Hasta 1,0 puntos)

a) Siendo s la solubilidad molar de dicho hidróxido:

	$\text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{s})$	$\leftrightarrow$	$\text{Fe}^{2+} (\text{aq})$	+	$2 \text{OH}^- (\text{aq})$
Moles disueltas por volumen	s		s		$2s$

Aplicando la ley del equilibrio, teniendo en cuenta que la concentración de sólidos y líquidos es constante mientras no se agoten:

$$K_s = [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 \quad 1,6 \cdot 10^{-14} = s \cdot (2s)^2$$

$$1,6 \cdot 10^{-14} = 4s^3 \quad s = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-14}}{4}}$$

$$s = 1,59 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

b) Una disolución saturada es aquella que no admite más soluto a una temperatura determinada, es decir, aquella que contiene la máxima cantidad de soluto disuelto posible.

Según el apartado a), en una disolución saturada de hidróxido de hierro (II) hay $s = 1,59 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ disueltos y la concentración de OH^- es igual a $2s$, es decir $2 \cdot 1,59 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (3,18 \cdot 10^{-5}) = 4,5$$

$$\text{Como } \text{pH} + \text{pOH} = 14, \text{ el } \text{pH} = 14 - 4,5 = 9,5$$

Ejercicio 2.- En un recipiente de 1,41 litros de capacidad a la temperatura de 600 K, se introduce 1 gramo de cada una de las siguientes especies en estado gaseoso: CO , H_2O y H_2 . Calcule una vez alcanzado el equilibrio y para todas las especies presentes:

a) Los gramos presentes de cada uno de los componentes en la mezcla, al alcanzarse el equilibrio. (Hasta 1,0 puntos)

b) La presión total del sistema. (Hasta 0,5 puntos)

c) ¿Qué opinaría Lavoisier si hubiera tenido la ocasión de resolver este problema? (Hasta 0,5 puntos)

DATOS: $\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \leftrightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$ $K_c = 23,2$

Tenemos un equilibrio homogéneo. Calculamos las moles iniciales de cada sustancia.

$$1 \text{ g CO} \frac{1 \text{ mol CO}}{28,01 \text{ g CO}} = 0,036 \text{ mol CO}$$

$$1 \text{ g H}_2\text{O} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18,02 \text{ g H}_2\text{O}} = 0,055 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$1 \text{ g H}_2 \frac{1 \text{ mol H}_2}{2,02 \text{ g H}_2} = 0,495 \text{ mol H}_2$$

	CO (g)	+	$\text{H}_2\text{O (g)}$	$\leftrightarrow$	$\text{CO}_2 \text{ (g)}$	+	$\text{H}_2 \text{ (g)}$
Moles iniciales	0,036		0,055		0		0,495
Moles reaccionan	x		x		x		x
Moles equilibrio	$0,036 - x$		$0,055 - x$		x		$0,495 + x$
Concentración equilibrio (mol/L)	$(0,036 - x)/1,41$		$(0,055 - x)/1,41$		$x/1,41$		$(0,495 + x)/1,41$

El número total de moles en el equilibrio será:

$$n_{\text{total eq}} = 0,036 - x + 0,055 - x + x + 0,495 + x = 0,586 \text{ mol}$$

Aplicamos la ley del equilibrio químico:

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{eq}} [\text{H}_2]_{\text{eq}}}{[\text{CO}]_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}}$$

$$23,2 = \frac{\frac{x}{1,41} \times \frac{0,495 + x}{1,41}}{\frac{0,036 - x}{1,41} \times \frac{0,055 - x}{1,41}}$$

$$23,2 (1,98 \cdot 10^{-3} - 0,091x + x^2) = 0,495x + x^2$$

$$22,2x^2 - 2,606x + 0,046 = 0$$

$$x = \frac{2,606 \pm \sqrt{6,791 - 4,085}}{44,4} = \frac{2,606 \pm 1,645}{44,4} = \frac{0,096 \text{ mol}}{0,022 \text{ mol}}$$

La solución válida será 0,022 mol ya que no pueden reaccionar 0,096 mol de CO (o de agua) si inicialmente sólo tenemos 0,036 mol (o 0,055 mol de agua). En el equilibrio habrá:

$$(0,036 - 0,022) \text{ mol CO} = 0,014 \text{ mol CO} \times \frac{28,01 \text{ g CO}}{1 \text{ mol CO}} = 0,39 \text{ g CO}$$

$$(0,055 - 0,022) \text{ mol H}_2\text{O} = 0,033 \text{ mol H}_2\text{O} \times \frac{18,02 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 0,595 \text{ g H}_2\text{O}$$

$$0,022 \text{ mol CO}_2 \times \frac{44,01 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = 0,968 \text{ g CO}_2$$

$$(0,495 + 0,022) \text{ mol H}_2 = 0,517 \text{ mol H}_2 \times \frac{2,02 \text{ g H}_2}{1 \text{ mol H}_2} = 1,044 \text{ g H}_2$$

b) Suponiendo un comportamiento ideal para todos los gases:

$$P \cdot V = n_{\text{total}} \cdot R \cdot T$$

$$P = \frac{n_{\text{total}} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,586 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot 600 \text{ K}}{1,41 \text{ L}}$$

$$P = 20,45 \text{ atm}$$

c) Lavoisier estableció que en una reacción química, la masa permanece constante:

inicialmente la masa total es de 3 g

al final la masa total será = 0,39 g + 0,595 g + 0,968 g + 1,044 g = 2,997 g $\approx$ 3 g

Por tanto, confirmaría que su suposición es correcta.

Ejercicio 3.- Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

a) Enumere 4 propiedades generales de los compuestos iónicos, de los compuestos covalentes y de los metales. (Hasta 1,2 puntos)

b) Mediante un diagrama de Lewis, represente las moléculas:

HC-Cl₃ y Cl-HC=CH-Cl (Hasta 0,8 puntos)

a) Propiedades de los compuestos iónicos:

- Tienen puntos elevados de fusión y ebullición: la destrucción de la estructura cristalina requiere un gran aporte de energía.
- Pequeña compresibilidad: las estructuras cristalinas son muy compactas.
- Son frágiles: un golpe seco provoca el desplazamiento lateral de los iones, por lo que quedan enfrentados iones del mismo signo, que se repelen, y el cristal se rompe.
- No conducen la electricidad en estado sólido, pero sí fundidos o en disolución: en el sólido los iones ocupan posiciones fijas y no pueden moverse.
- Son solubles en agua: este disolvente muy polar es capaz de destruir la estructura por la interacción con los iones, aislándoles del resto de la estructura en el proceso de solvatación.

Propiedades de los compuestos covalentes:

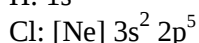
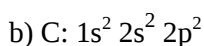
- No conducen la electricidad: no hay electrones libres, ni iones que se puedan mover.
- Los sólidos cristalinos covalentes presentan temperaturas de fusión y ebullición elevadas: los átomos están unidos entre sí por enlaces covalentes.
- Las sustancias covalentes moleculares presentan temperaturas de fusión y ebullición bajas: las moléculas están unidas entre sí por fuerzas intermoleculares, mucho más débiles que las de enlace.

- Las sustancias covalentes moleculares polares se disuelven en disolventes polares, como el agua: la parte positiva de la molécula se rodea de la parte negativa de las moléculas de agua, por lo que las fuerzas de enlace se debilitan o anulan.

Propiedades de los metales.

- Excelentes conductores eléctricos y buenos conductores térmicos: debido a la movilidad de los electrones de valencia pueden transmitir la energía por choques y desplazarse en el mismo sentido al aplicar una diferencia de potencial.

- Elevada densidad y puntos de fusión y ebullición variables: forman estructuras cristalinas muy compactas cuanto más compacta, mayores son los puntos de fusión y ebullición.

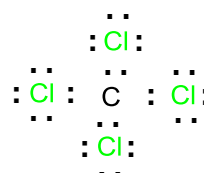


$$D = 1 \cdot 1 + 1 \cdot 4 + 3 \cdot 7 = 26 \text{ e}^- \text{ disponibles}$$

$$N = 4 \cdot 8 + 1 \cdot 2 = 34 \text{ e}^- \text{ necesarios para completar la configuración de gas noble.}$$

$$C = 34 - 26 = 8 \text{ e}^- \text{ tienen que compartir}$$

$$NE = 8 / 2 = 4 \text{ enlaces para 4 uniones, por tanto, tendremos 4 enlaces sencillos}$$

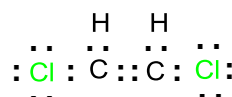


$$D = 2 \cdot 1 + 2 \cdot 4 + 2 \cdot 7 = 24 \text{ e}^- \text{ disponibles}$$

$$N = 2 \cdot 2 + 4 \cdot 8 = 36 \text{ e}^- \text{ necesarios para completar la configuración de gas noble.}$$

$$C = 36 - 24 = 12 \text{ e}^- \text{ tienen que compartir}$$

$$NE = 12 / 2 = 6 \text{ enlaces para 5 uniones, por tanto, tendremos 1 enlace doble y 4 enlaces sencillos.}$$



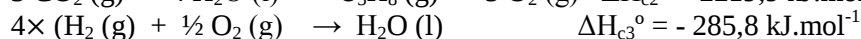
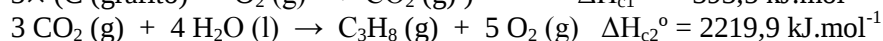
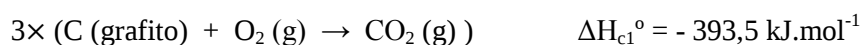
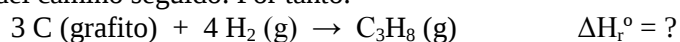
Ejercicio 4.- Calcule, aplicando la Ley de Hess, a partir de las entalpías de combustión dadas:

a) La variación energética de la siguiente reacción: $\text{C}_{\text{grafito}}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ (Hasta 1,5 puntos).

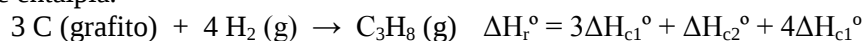
b) La energía liberada cuando se quema un litro de propano medido en condiciones normales. (Hasta 0,5 puntos)

DATOS: Entalpías normales de combustión ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) $\text{C}_{\text{grafito}}(\text{s}) = -393,5$; $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) = -2219,9$; $\text{H}_2(\text{g}) = -285,8$.

La ley de Hess establece que el calor intercambiado en un proceso a presión constante es independiente del camino seguido. Por tanto:



Sumando estas tres ecuaciones químicas obtenemos la reacción de formación del propano y su correspondiente entalpía.

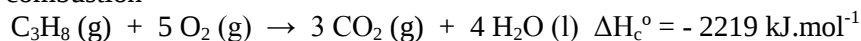


$$\Delta H_r^\circ = 3 \times (-393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) + 2219,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 4 \times (-285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$\Delta H_r^\circ = -103,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Se desprenden pues 103,8 kJ por cada mol de propano gas formado a partir de sus elementos constituyentes en su estado estándar.

b) Reacción de combustión



Suponiendo un comportamiento ideal, en condiciones normales 1 mol de cualquier gas ocupa un volumen de 22,4 L.

$$1 \text{ L } C_3H_8 \times \frac{1 \text{ mol } C_3H_8}{22,4 \text{ L } C_3H_8} \times \frac{-2219,9 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_3H_8} = -99,10 \text{ kJ}$$

Es decir, se liberan 99,10 kJ de energía al quemar 1 L de propano en condiciones normales.

Ejercicio 5.- Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

a) Para una reacción química $A(g) + B(g) \leftrightarrow C(g)$, donde $\Delta H = -80 \text{ kJ}$ y $\Delta S = -190 \text{ J.K}^{-1}$. Calcule cuál es el límite de temperatura a la que se puede trabajar para que la reacción sea espontánea. ¿Qué significan los signos negativos de ΔH y ΔS ? (Hasta 1,0 puntos)

b) Nombre y formule los siguientes compuestos orgánicos: (Hasta 1,0 puntos)

CH_3-CH_2-COOH	Metil etil éter
$CH_3-CH_2-C \equiv CH$	Metanoato de propilo
$CH_3-CHOH-CH_2-CH_2-CH_3$	Dietilamina
$CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_2-CH_3$	Pentanal
C_6H_{14}	Metil propeno

a) Para que una reacción sea espontánea se debe de cumplir

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$$

Suponiendo que tanto la variación de entalpía como de entropía se mantienen constantes con la temperatura.

$$-80 \text{ 000 J} - T \cdot (-190 \text{ kJ.K}^{-1}) < 0, \text{ lo que implica que } T \cdot 190 \text{ kJ.K}^{-1} < 80 \text{ 000 J},$$

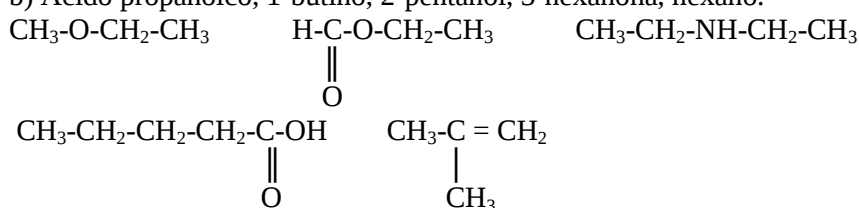
es decir, que $T < 8000 \text{ K} / 19$, $T < 421,05 \text{ K}$

A temperaturas inferiores a 421,05 K (147,89 °C) la reacción es espontánea.

Significado de los signos: el que $\Delta H < 0$ significa que la reacción es exotérmica, es decir, desprende energía.

Que la variación de entropía sea menor que cero, $\Delta S < 0$, significa que el desorden de los productos, de los cuales solo hay un gas, es menor que el de los reactivos, donde tenemos dos gases, es decir, ha disminuido el desorden.

b) Ácido propanoico, 1-butino, 2-pentanol, 3-hexanona, hexano.



EXAMEN DE SELECTIVIDAD JUNIO 2011

BLOQUE A

Ejercicio 1.- Haga un esquema del ciclo de Born-Haber para el $CaCl_2$ y calcule ΔH_f° por mol del $CaCl_2$ (s) utilizando los valores de las energías de los procesos: (Hasta 2,0 puntos)

Sublimación del calcio: + 178,2 kJ/mol

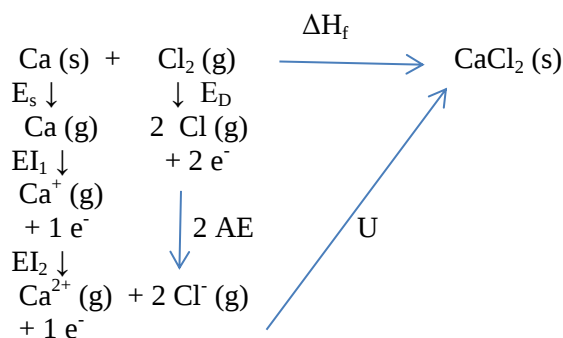
Disociación de la molécula de cloro: + 243,2 kJ/mol

Primera energía de ionización del calcio: + 590 kJ/mol

Segunda energía de ionización del calcio: + 1145 kJ/mol

Afinidad electrónica del cloro: - 348,0 kJ/mol

Energía de red del $CaCl_2$: -2223 kJ/mol



Aplicando la ley de Hess, la energía intercambiada en la formación de un mol de CaCl_2 (s) tiene que ser la misma por el camino directo, la reacción de formación (ΔH_f), que por el camino indirecto, a través de la obtención de los átomos en estado gaseoso y su posterior ionización, lo que constituye el llamado ciclo de Born-Haber.

$$\begin{aligned}
 \Delta H_f &= E_s + EI_1 + EI_2 + E_D + 2 \text{ AE} + U \\
 \Delta H_f &= 178,2 \text{ kJ.mol}^{-1} + 590,0 \text{ kJ.mol}^{-1} + 1145 \text{ kJ.mol}^{-1} + 243,2 \text{ kJ.mol}^{-1} - 2 \cdot 348 \text{ kJ.mol}^{-1} - 2223 \text{ kJ.mol}^{-1} \\
 \Delta H_f &= -762,6 \text{ kJ.mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Ejercicio 2.- Tomando como ejemplo los elementos del 2º periodo analice razonadamente, en función del aumento del número atómico:

- a) La variación del radio atómico. (Hasta 1,0 puntos)
 b) La variación de la primera energía de ionización. (Hasta 1,0 puntos)

a) Los elementos de un mismo periodo incorporan el último electrón al mismo nivel de energía ($n=2$), por tanto, al aumentar el número atómico a lo largo de un periodo, la carga nuclear efectiva aumenta dado que el aumento del apantallamiento al introducir un nuevo electrón no compensa el aumento de la carga nuclear al aumentar un protón en el núcleo, ejerciendo, por tanto, una mayor atracción sobre los electrones del nivel de valencia. Como están más atraídos, se acercan más al núcleo y, en consecuencia, el radio atómico decrece al avanzar en el periodo:

$$r_{\text{Li}} > r_{\text{Be}} > r_{\text{B}} > r_{\text{C}} > r_{\text{N}} > r_{\text{O}} > r_{\text{F}}$$

b) Como la carga nuclear efectiva va aumentando y el último electrón está más atraído por el núcleo al avanzar en el periodo, tal como hemos dicho en el apartado anterior, es necesario comunicar una mayor energía para arrancarlo; en consecuencia, la energía de ionización aumenta desde el Li hasta el F.

Ejercicio 3.- En relación con los gases ideales:

- a) Calcule el volumen que ocupará 1 L de gas cuando la presión se reduce a la mitad y la temperatura es constante. (Hasta 0,7 puntos)
 b) Calcule los volúmenes de 1 L de gas cuando se calienta desde 0 °C hasta 100 °C y cuando se enfría desde 0 °C a -100 °C si se mantiene constante la presión. (Hasta 0,7 puntos)
 c) Calcule el volumen molar en condiciones normales. (Hasta 0,6 puntos)

Aplicamos la ecuación de estado de los gases ideales en las dos situaciones planteadas:

- a)
$$\begin{array}{l}
 P \cdot 1L = n \cdot R \cdot T \\
 (P/2) \cdot V = n \cdot R \cdot T
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} P \cdot 1L = n \cdot R \cdot T \\ (P/2) \cdot V = n \cdot R \cdot T \end{array}} \right\} \begin{array}{l} 1L = V/2 \text{ por tanto } V = 2L \\ P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 \text{ es la ley de Boyle-Mariotte.} \end{array}$$
 b)
$$\begin{array}{l}
 P \cdot 1L = n \cdot R \cdot 273K \\
 P \cdot V = n \cdot R \cdot 373K
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} P \cdot 1L = n \cdot R \cdot 273K \\ P \cdot V = n \cdot R \cdot 373K \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{Dividiendo entre sí ambas expresiones quedaría:} \\ V = 1L \times \frac{373K}{273K} = 1,37L \text{ cuando se calienta} \end{array}$$

$$\begin{aligned} P \cdot 1L &= n \cdot R \cdot 273 K \\ P \cdot V &= n \cdot R \cdot 173 K \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \text{Dividiendo entre sí ambas expresiones quedaría:}$$

$$V = 1 L \times \frac{173K}{273 K} = 0,63 L \text{ cuando se enfría}$$

c) Condiciones normales: $P = 1 \text{ atm}$ y $T = 0^\circ \text{C} = 273 K$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{despejando quedaría} \quad \frac{V}{n} = \frac{RT}{P} = \frac{0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \times 273 K}{1 \text{ atm}}$$

$$\frac{V}{n} = 22,39 L \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ejercicio 4.- Calcule:

a) El pH de 50 mL de una disolución de CH_3COOH del 30 % en masa y densidad 1,04 g/mL. (Hasta 0,8 puntos)

b) El pH de 1 L de una disolución de NaOH de concentración 0,3 M. (Hasta 0,6 puntos)

c) El pH de la disolución resultante al añadir al litro de la disolución de NaOH anterior, 500 mL de una disolución 0,4 M de HCl . Considerar los volúmenes aditivos. (Hasta 0,6 puntos)

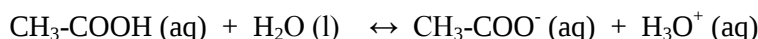
DATOS: K_a (ácido acético) = $1,8 \cdot 10^{-5}$.

a)

$$50 \text{ mL disolución} \times \frac{1,04 \text{ g disolución}}{1 \text{ mL disolución}} \times \frac{30 \text{ g } \text{CH}_3\text{COOH}}{100 \text{ g disolución}} \times \frac{1 \text{ mol } \text{CH}_3\text{COOH}}{60 \text{ g } \text{CH}_3\text{COOH}}$$

$$= 0,26 \text{ mol } \text{CH}_3\text{COOH} \text{ hay en la disolución}$$

Es un ácido débil que se disocia parcialmente:



Teniendo en cuenta que el volumen $V_T = 0,05 L$ y el grado de ionización $\alpha = x/0,26$ mol, dado que las moles iniciales son 0,26 mol, consideramos que se ionizan x moles del ácido ($x = 0,26\alpha$), originándose, por tanto, x moles de acetato y x moles de catión hidronio.

	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	$\text{CH}_3\text{-COO}^-$	H_3O^+
Moles iniciales	0,26	0	0
Moles reaccionan	$x = 0,26 \alpha$	$0,26 \alpha$	$0,26 \alpha$
Moles equilibrio	$0,26 (1 - \alpha)$	$0,26 \alpha$	$0,26 \alpha$
Concentración equilibrio (mol/L)	$0,26(1-\alpha)/0,05 = 5,2(1-\alpha)$	$5,2 \alpha$	$5,2 \alpha$

Aplicando la ley del equilibrio:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}} \quad 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[5,2 \alpha]^2}{5,2(1-\alpha)}$$

$$9,36 \cdot 10^{-5} \cdot (1 - \alpha) = 27,04 \alpha^2 \quad 27,04 \alpha^2 + 9,36 \cdot 10^{-5} \alpha - 9,36 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$\alpha = \frac{-9,36 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{8,761 \cdot 10^{-9} + 0,0101}}{54,08} = 1,86 \cdot 10^{-3} \quad (\text{la solución negativa sin significado físico})$$

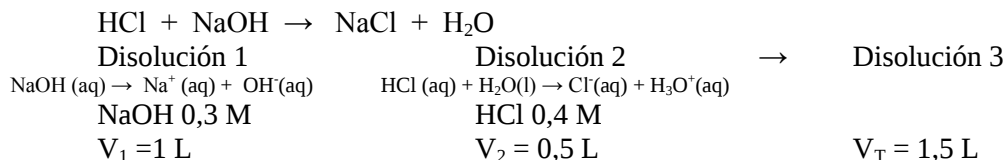
$$\text{Como } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (5,2 \cdot 1,86 \cdot 10^{-3}) = 2,01$$

b) Al ser el hidróxido de sodio una base fuerte estará totalmente ionizada.

	NaOH (aq)	$\rightarrow$	$\text{Na}^+ \text{ (aq)}$	$+$	$\text{OH}^- \text{ (aq)}$
Moles iniciales	0,3		0		0
Moles reaccionan	0,3		0,3		0,3
Moles finales	0		0,3		0,3
Concentración final (mol/L)	0		$0,3/1 = 0,3$		0,3

$$\begin{aligned} \text{A } 25^\circ\text{C, se cumple que } \text{pH} + \text{pOH} &= 14 \\ \text{pH} &= 14 - \text{pOH} = 14 + \log [\text{OH}^-] = 14 + \log 0,3 \\ \text{pH} &= 13,48 \end{aligned}$$

c) Reaccionan un ácido fuerte con una base fuerte, ambos totalmente ionizados, lo que supone una reacción de neutralización:



Calculamos el número de moles de ácido a partir de su molaridad, y con la relación estequiométrica correspondiente, en este caso 1:1, el número de moles de la base que reaccionan

$$0,5 \text{ L disolución}_2 \times \frac{0,4 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L disolución}_2} \times \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol HCl}} = 0,2 \text{ mol NaOH}$$

Como inicialmente teníamos

$$1 \text{ L disolución}_1 \times \frac{0,3 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L disolución}_1} = 0,3 \text{ mol NaOH}$$

Por tanto, quedan sin reaccionar de hidróxido de sodio: $0,3 \text{ mol} - 0,2 \text{ mol} = 0,1 \text{ mol}$, y como tenemos que tener en cuenta que, siendo los volúmenes aditivos, ahora tendremos un volumen total de $0,5 \text{ L} + 1 \text{ L} = 1,5 \text{ L}$, la concentración del NaOH que queda será:

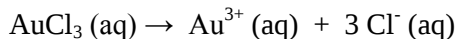
$$M(\text{NaOH}) = \frac{0,1 \text{ mol NaOH}}{1,5 \text{ L}} = 0,067 \text{ M}$$

Como ya hemos dicho que es una base fuerte y está totalmente ionizada, produciéndose según la reacción de ionización un anión hidróxilo por cada molécula de hidróxido de sodio, la concentración de dicho anión será la misma que hemos calculado para el hidróxido de sodio.

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= 0,067 \text{ M;} \\ \text{por tanto, } \text{pH} &= 14 + \log [\text{OH}^-] = 14 + \log 0,067 \\ \text{pH} &= 12,82 \end{aligned}$$

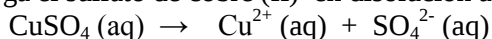
Ejercicio 5.- Se quieren obtener 50 gramos de oro y 50 gramos de cobre por electrolisis de disoluciones acuosas de tricloruro de oro y de sulfato de cobre (II) respectivamente. Si en ambos casos se utiliza la misma intensidad de corriente, ¿qué proceso necesitará menos tiempo? (Hasta 2,0 puntos)

La electrolisis de cloruro de oro (III) fundido se produce debido a la presencia de iones según la reacción de ionización:

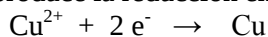


En el cátodo se producirá la reacción de reducción: $\text{Au}^{3+} + 3 \text{ e}^- \rightarrow \text{Au}$

De forma análoga el sulfato de cobre (II) en disolución acuosa, está ionizado según la reacción:



Y en la electrolisis, se produce la reducción en el cátodo del catión del metal:



Calculamos para los dos casos, a través de la masa molar, el número de moles a que corresponden los 50 gramos de cada metal, y a través del número de electrones intercambiados en la reducción y la constante de Faraday, los culombios que se requerirían para la misma.

$$50 \text{ g Au} \times \frac{1 \text{ mol Au}}{196,97 \text{ g Au}} \times \frac{3 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Au}} \times \frac{96490 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} = 73480,73 \text{ C}$$

se necesitan para depositar 50 g de Au

$$50 \text{ g Cu} \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,55 \text{ g Cu}} \times \frac{2 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Cu}} \times \frac{96490 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} = 151833,20 \text{ C}$$

se necesitan para depositar 50 g de Cu

Dado que la intensidad de corriente $I = Q/t$, y, por tanto, el tiempo que se tardaría en transportar una cantidad de carga Q , sería: $t = Q/I$, si la intensidad es la misma para ambos, se tarda más tiempo en transportar una cantidad de carga mayor, y como para obtener los 50 g de Cu, se necesita una mayor cantidad de carga eléctrica, se necesitará también mayor tiempo para que se deposite dicha cantidad de cobre.

BLOQUE B

Ejercicio 1.- En relación con las especies BF_3 y BF_4^-

- Represente una estructura de Lewis para cada una de ellas. (Hasta 0,8 puntos)
- Determine el número de oxidación del B en ambos compuestos. (Hasta 0,4 puntos)
- Utilice la teoría de RPECV para predecir sus formas geométricas. (Hasta 0,8 puntos)

a)

Molécula	Grupo del S.P	e ⁻ de valencia y pares totales	Pares de enlace	Pares solitarios	Estructura de LEWIS
BF_3 un átomo central y tres alrededor	B grupo 13 F grupo 17	$3e^- \times 1 = 3$ $7e^- \times 3 = 21$ Total $24e^-$ $= 12 \text{ pares}$	Sólo 3 pares de enlace, el B sólo tiene 3 e ⁻	$12 - 3 = 9$ pares solitarios repartidos por los 3 de F	
BF_4^- un átomo de B central y cuatro alrededor	Lo mismo	$3 \times 1 = 3$ $7 \times 4 = 28$ $+ 1 (\text{carga}) = 32e^-$ 16 pares	4 pares de enlace. El B sólo tiene 3e luego tiene que haber un enlace covalente dativo	$16 - 4 = 12$ pares solitarios repartidos por los 4 F	

b) El n° de oxidación en ambas moléculas es el mismo para el boro +3 que son los electrones que pone en juego en ambas moléculas y si fueran iónicos los enlaces se los daría a los átomos de F (por eso el +), la covalencia que presenta es diferente en la primera sería 3 y en la segunda 4 pues forma 4 enlaces covalentes.

c) El método de Repulsión de los pares de electrones del nivel de valencia, se basa en que los pares de electrones enlazantes y los libres o no enlazantes que rodean al átomo central en una molécula se orientan de tal modo que, al aproximarse al núcleo cuanto es posible, se alejan entre sí lo suficiente para que las repulsiones entre ellos sean mínimas. También hay que tener en cuenta que los enlaces múltiples cuentan como uno simple pues todos los electrones compartidos se encuentran en la misma dirección. La geometría molecular o colocación de los átomos está determinada por esta distribución. En este caso:

molécula	Estructura de LEWIS	Distribución electrónica	geometría
----------	---------------------	--------------------------	-----------

BF ₃		Plana triangular pues son tres los pares de electrones rodeando al átomo central	La misma pues todos los pares son de enlace y hay átomos en sus extremos
BF ₄ ⁻		Tetraédrica pues son cuatro los pares de electrones rodeando al boro	La misma, tetraédrica también por la razón ya expuesta

Ejercicio 2.- Prediga, justificando las respuestas, si el cambio en entropía del sistema es positivo o negativo para las siguientes reacciones:

- a. $2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$ (Hasta 1,0 puntos)
b. $\text{NH}_4\text{Cl} (\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3 (\text{g}) + \text{HCl} (\text{g})$ (Hasta 1,0 puntos)

La entropía es una magnitud termodinámica que representa el desorden de un sistema.

- a) $2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

El estado final corresponde a un estado de menor desorden, ya que los líquidos presentan menor movilidad que los gases.

Por tanto, el estado final tendrá un menor desorden y un valor menor de la entropía, con lo que la variación de entropía será negativa.

- b) $\text{NH}_4\text{Cl} (\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3 (\text{g}) + \text{HCl} (\text{g})$

El estado final corresponde a un mayor desorden, ya que los sólidos son estructuras muy ordenadas en las que las partículas sólo vibran entorno a sus posiciones de equilibrio.

Por tanto, la variación de entropía es positiva.

Ejercicio 3.- El agua oxigenada, en medio ácido, cuando actúa como oxidante se reduce a agua y cuando actúa como reductor se oxida a dióxígeno.

- a. Escribir ajustadas las semirreacciones de oxidación y de reducción, la reacción iónica global y la reacción molecular cuando, en medio ácido sulfúrico, oxida al sulfuro de plomo(II) a sulfato de plomo(II). (Hasta 1,0 puntos)

- b. Escribir ajustadas las semirreacciones de oxidación y de reducción, la reacción iónica global y la reacción molecular cuando, en medio ácido sulfúrico, reduce al permanganato potásico a manganeso(II) (Hasta 1,0 puntos)

- a) $\text{PbS} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

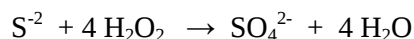
El sulfuro se oxida, es por tanto el reductor.

El agua oxigenada se reduce, es el oxidante.

Ecuación iónica: $\text{Pb}^{+2} + \text{S}^{-2} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Pb}^{+2} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

Semirreacción oxidación: $\text{S}^{-2} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 8 \text{e}^- + 8 \text{H}^+$

Semirreacción reducción: $4 (\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O})$

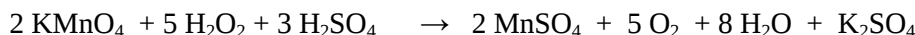


Ecuación molecular ajustada: $\text{PbS} + 4 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$

- b) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Mn}^{+2} + \text{O}_2$

Semirreacciones oxidación: $5 (\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}^+)$

Semirreacciones reducción: $2 (\text{MnO}_4^- + 5 \text{e}^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{+2} + 4 \text{H}_2\text{O})$



Ejercicio 4.- La constante del producto de solubilidad del hidróxido de cobre(II) a 25 °C es $2,1 \cdot 10^{-20}$. Determine la solubilidad del compuesto en agua y exprese el resultado en g/L. (Hasta 2,0 puntos)

El hidróxido de cobre (II) es una sal poco soluble que se encuentra en equilibrio con sus iones, siendo s la solubilidad molar de la misma, por cada mol disuelta del hidróxido de cobre (II) habrá un mol del catión cobre dipositivo y dos moles del anión hidroxilo:

	$\text{Cu(OH)}_2 (\text{s})$	$\leftrightarrow$	$\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$	+	$2 \text{OH}^- (\text{aq})$
Moles se disuelven	s		s		$2s$

Aplicando la ley del equilibrio: $K_s = [\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$

$$2,1 \cdot 10^{-20} = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{2,1 \cdot 10^{-20}}{4}}$$

$$s = 1,74 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$1,74 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol Cu(OH)}_2 \text{ disueltos}}{\text{L}} \times \frac{97,55 \text{ g Cu(OH)}_2}{1 \text{ mol}}$$

$$s = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ g/L}$$

Ejercicio 5.- Se desea preparar dos litros de disolución 0,5 M de cada uno de los siguientes compuestos:

a. HNO_3 a partir de ácido nítrico concentrado de concentración 61 % en masa y densidad 1,38 g/mL. Comente el procedimiento que seguiría y el material de laboratorio utilizado. (Hasta 1,0 puntos)

b. NaCl a partir de cloruro sódico sólido puro. Comente el procedimiento que seguiría y el material de laboratorio utilizado. (Hasta 1,0 puntos)

a) Tenemos que preparar 2 L de una disolución 0,5 M de ácido nítrico. Calcularemos las moles que necesitaríamos para dicha concentración, y luego los gramos de ácido nítrico puro; a partir de ahí, siendo el ácido nítrico del que disponemos del 61 % en masa, calcularíamos la masa del mismo necesaria y con su densidad el volumen correspondiente.

$$2 \text{ L disolución } \text{HNO}_3 \times \frac{0,5 \text{ mol } \text{HNO}_3}{1 \text{ L disolución } \text{HNO}_3} \times \frac{63,01 \text{ g } \text{HNO}_3}{1 \text{ mol } \text{HNO}_3} \times \frac{100 \text{ g concentrado}}{61 \text{ g } \text{HNO}_3} \times \frac{1 \text{ mL concentrado}}{1,38 \text{ g concentrado}} = 74,85 \text{ mL de ácido concentrado se necesitan.}$$

Con una pipeta cogemos 74,85 mL de la botella de ácido comercial y los vertemos en un matraz aforado de 2 L donde tenemos 1 L de agua fría. Removemos con una varilla de vidrio y añadimos más agua con un frasco lavador hasta llegar al cuello del matraz.

Utilizando un cuentagotas, llenamos con agua hasta la marca de enrase del matraz, cuidando que la parte inferior del menisco que se forma quede tangente a dicha marca. Agitamos para homogeneizar, tapamos y etiquetamos el matraz.

b) Tenemos que preparar 2 L de una disolución 0,5 M de cloruro de sodio. Calculamos las moles necesarias, y a partir de la masa molar los gramos de cloruro de sodio.

$$2 \text{ L disolución} \times \frac{0,5 \text{ mol NaCl}}{1 \text{ L disolución}} \times \frac{58,44 \text{ g NaCl}}{1 \text{ mol NaCl}} = 58,44 \text{ g NaCl sólido}$$

Cogemos cloruro de sodio con una espátula y lo colocamos en un vidrio de reloj situado en una balanza electrónica, que previamente hemos tarado, hasta tener 58,45 g.

Los echamos en un matraz Erlenmeyer y vamos añadiendo agua con el frasco lavador. También limpiamos con agua el vidrio de reloj utilizado para pesar la sal y la echamos en el mismo matraz. Con una varilla de vidrio, removemos hasta la disolución de la sal sódica.

Vertemos en el matraz aforado de 2 L el contenido del Erlenmeyer, lo lavamos con agua y la añadimos a la disolución. Añadimos agua hasta el cuello del matraz con el frasco lavador y luego con el cuentagotas hasta la marca de enrase.

Agitamos para homogeneizar la disolución, tapamos y etiquetamos el matraz.

SELECTIVIDAD SEPTIEMBRE 2011

BLOQUE A

Ejercicio 1.- En los siguientes átomos: Be, O, Al y Ni.

- Escriba su configuración electrónica ordenada. (Hasta 0,8 puntos)
- Escriba para cada uno, los cuatro números cuánticos de su electrón diferenciador. (Electrón que le diferencia del átomo de número atómico anterior). (Hasta 0,8 puntos)
- ¿Cuántos electrones de valencia tiene cada uno? (Hasta 0,4 puntos)

- a) Be ($Z = 4$): $1s^2 2s^2$
O ($Z = 8$): $1s^2 2s^2 2p^4$
Al ($Z = 13$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
Ni ($Z = 28$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

b) Be: el electrón diferenciador está en un orbital 2s, lo que implica que el número cuántico principal es $n = 2$; el número cuántico orbital es $l = 0$, el número cuántico magnético es $m = 0$ y el de spin puede valer $s = \pm \frac{1}{2}$, en resumen (2,0,0, $\frac{1}{2}$)

O: en este caso está en un orbital 2p, lo que implica que $n = 2$, $l = 1$, m puede tener los valores de -1, 0 y +1 y $s = \pm \frac{1}{2}$.

(2, 1, 1, $\frac{1}{2}$)

Al: en este caso es $3p^1$, lo que implica que $n = 3$, $l = 1$, m puede tener los valores de -1, 0 y +1 y $s = \pm \frac{1}{2}$.

(3, 1, 1, $-\frac{1}{2}$)

Ni: aquí está en un orbital 3d, lo que implica que $n = 3$, $l = 2$, m puede tener los valores de -2, -1, 0, +1 y +2 y $s = \pm \frac{1}{2}$.

(3, 2, 2, $\frac{1}{2}$)

c) Electrones de valencia son los electrones del último nivel ocupado, por tanto, al Be le corresponde el $2s^2$, y tendrá 2 electrones de valencia. Al oxígeno también el nivel 2 ($2s^2 2p^4$), teniendo por lo tanto 6 electrones de valencia, los de orbital s y los orbitales p. El aluminio tiene como último nivel ocupado el 3 ($3s^2 3p^1$), con tres electrones en los orbitales s y p. Y el níquel presenta como último nivel ocupado el 4 ($4s^2$), por tanto con dos electrones de valencia.

Ejercicio 2.- En un recipiente de 5 L, se produce la reacción $H_2(g) + I_2(g) \leftrightarrow 2 HI(g)$. A 397 °C se encuentran en equilibrio 0,02 moles de H_2 , 0,02 moles de I_2 y 0,16 moles de HI. Calcule y responda razonadamente:

- Las constantes de equilibrio K_c y K_p . (Hasta 0,8 puntos)
- La presión parcial de cada componente en el equilibrio. (Hasta 0,4 puntos)

- c) ¿Cómo evoluciona el equilibrio al aumentar la presión total del sistema, si mantenemos constante la temperatura? (Hasta 0,4 puntos)
- d) ¿Cómo evoluciona el sistema al añadir hidrógeno, suponiendo constante la temperatura? (Hasta 0,4 puntos)

$$T = 397 + 273 = 670 \text{ K};$$

$$V = 5 \text{ L}$$

	$\text{H}_2 (\text{g})$	+	$\text{I}_2 (\text{g})$	$\leftrightarrow$	$2 \text{ HI} (\text{g})$
Moles equilibrio	0,02		0,02		0,16
Concentración equilibrio (mol/L)	$(0,02/5)=4 \cdot 10^{-3}$		$4 \cdot 10^{-3}$		$(0,16/5)=0,032$

a) Aplicando la ley del equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]_{eq}^2}{[\text{H}_2]_{eq}[\text{I}_2]_{eq}} = \frac{(0,032)^2}{(4 \cdot 10^{-3})^2}$$

$$K_c = 64$$

Dado que el valor de la constante de equilibrio K_c es un valor alto implica que el equilibrio está desplazado hacia la formación de los productos.

Para calcular K_p tenemos en cuenta la ecuación de los gases perfectos:

$$p_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T$$

$$\frac{n_i}{V} = c_i = \frac{p_i}{RT}$$

$$K_c = \frac{[\text{HI}]_{eq}^2}{[\text{H}_2]_{eq}[\text{I}_2]_{eq}} = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}}$$

Pues los factores RT se anulan entre el numerador y denominador.

$$\text{b) } p_{\text{HI}} = [\text{HI}]_{eq} \cdot RT = 0,032 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 670 \text{ K} = 1,76 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2} = [\text{H}_2]_{eq} \cdot RT = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 670 \text{ K} = 0,22 \text{ atm}$$

$$p_{\text{I}_2} = [\text{I}_2]_{eq} \cdot RT = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 670 \text{ K} = 0,22 \text{ atm}$$

c) Según el principio de Le Châtelier, el sistema evolucionará de tal modo que contrarreste el aumento de presión. Si aumenta la presión, el volumen disminuye. El sistema responde de forma que aumente el volumen y, por tanto, evoluciona hacia el miembro con mayor número de moles gaseosos. Como tenemos el mismo número de moles de gases en ambos miembros, implica que un aumento de la presión no modifica el equilibrio.

d) Según el principio de Le Châtelier, el sistema evolucionará de tal modo que se reduzca la concentración de hidrógeno gas, que es un reactivo, y por tanto, evoluciona hacia la formación de yoduro de hidrógeno, HI.

Ejercicio 3.- A 400 mL de una disolución 0,1 M de NaOH le añadimos 250 mL de una disolución de HCl 0,2 M. Calcule, suponiendo que los volúmenes son aditivos:

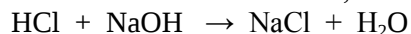
a) El pH de la disolución resultante. (Hasta 1,0 puntos)

b) El volumen de una disolución 0,4 M de NaOH que es necesario para neutralizar la disolución resultante anterior. (Hasta 1,0 puntos)

Disolución 1	Disolución 2		Disolución 3
NaOH 0,1 M	HCl 0,2 M	$\rightarrow$	pH?
$V_1 = 400 \text{ mL} = 0,4 \text{ L}$	$V_2 = 250 \text{ mL} = 0,25 \text{ L}$		$V_T = 0,4 \text{ L} + 0,25 \text{ L} = 0,65 \text{ L}$

Se consideran los volúmenes aditivos.

Estamos ante una reacción de neutralización, reacción entre un ácido y una base:



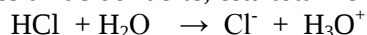
Calculamos a partir de la concentración y el volumen de la disolución de hidróxido de sodio, el número de moles del mismo que tendríamos y a partir de la relación estequiométrica el número de moles de HCl que reaccionarían

$$0,4 \text{ L disolución}_1 \times \frac{0,1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L disolución}_1} \times \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol NaOH}} = 0,04 \text{ mol de HCl}$$

Como en la disolución del ácido teníamos $0,2 \text{ M} \cdot 0,25 \text{ L} = 0,05 \text{ mol}$, no reaccionan $0,01 \text{ mol}$ de dicho ácido que ahora estarán en un volumen total de $0,4 \text{ L} + 0,25 \text{ L} = 0,65 \text{ L}$

Su concentración será por tanto $[\text{HCl}] = 0,01 \text{ mol} / 0,65 \text{ L} = 0,015 \text{ M}$.

Como es un ácido fuerte, está totalmente disociado.



Por tanto, la concentración de catión hidronio será la misma $0,015 \text{ M}$.

Como $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,81$, pH ácido, como corresponde a una disolución ácida.

b)	Disolución 3	Disolución 4	Disolución 5
	HCl $0,015 \text{ M}$	NaOH $0,4 \text{ M}$	pH = 7
	$V_3 = 0,65 \text{ L}$	$V_4 ?$	$V_5 ?$

Calculamos con el volumen y la concentración del ácido resultante, las moles que hay del mismo y con la relación estequiométrica las moles de la base necesarias, y a partir de su concentración el volumen necesario

$$0,65 \text{ L disolución}_3 \times \frac{0,015 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L disolución}_3} \times \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol HCl}} \times \frac{1 \text{ L disolución}_4}{0,4 \text{ mol NaOH}} = 0,02438 \text{ L}$$

Hacen falta $24,38 \text{ mL}$ de disolución de NaOH $0,4 \text{ M}$ para neutralizarla.

Ejercicio 4.- Un compuesto orgánico está formado por carbono, hidrógeno y oxígeno, siendo su composición centesimal $68,85 \%$, $4,92 \%$ y $26,23 \%$, respectivamente. Su masa molecular es $122,13 \text{ g/mol}$. Calcule:

- La fórmula molecular del compuesto. (Hasta 1,0 puntos)
- La reacción química de combustión ajustada. (Hasta 0,4 puntos)
- El volumen de CO_2 que se obtiene, medido en condiciones normales, al quemar de forma completa $61,06 \text{ gramos}$ del compuesto orgánico. (Hasta 0,6 puntos)

a) Hay un $68,85 \%$ de C, lo que implica que de cada 100 g de compuesto, $68,85 \text{ g}$ son de C.

Hay un $4,92 \%$ de H, lo que implica que de cada 100 g de compuesto, $4,92 \text{ g}$ son de H.

Hay un $26,23 \%$ de O, lo que implica que de cada 100 g de compuesto, $26,23 \text{ g}$ son de O.

Tomando 100 g :

$$100 \text{ g compuesto} \times \frac{68,85 \text{ g C}}{100 \text{ g compuesto}} \times \frac{1 \text{ mol C}}{12,01 \text{ g C}} \times \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomos C}}{1 \text{ mol C}} \\ = 5,707 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomos de C}$$

$$100 \text{ g compuesto} \times \frac{4,92 \text{ g H}}{100 \text{ g compuesto}} \times \frac{1 \text{ mol H}}{1,01 \text{ g H}} \times \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomos H}}{1 \text{ mol H}} \\ = 4,871 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomos de H}$$

$$100 \text{ g compuesto} \times \frac{26,23 \text{ g O}}{100 \text{ g compuesto}} \times \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} \times \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomos O}}{1 \text{ mol O}} \\ = 1,639 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomos de O}$$

$$\frac{5,707 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomos de C}}{1,639 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomos de O}} = 3,48 \frac{\text{átomos C}}{\text{átomos O}}$$

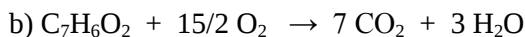
$$\frac{4,871 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomos de H}}{1,639 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomos de O}} = 2,97 \frac{\text{átomos H}}{\text{átomos O}}$$

Como tienen que ser números enteros, multiplicamos por 2.

$(C_7H_6O_2)_n$ será la fórmula empírica.

La masa molecular será por tanto: $n \cdot (7 \cdot 12,01 + 6 \cdot 1,01 + 2 \cdot 16) = 122,3 \cdot n$

Como sabemos que la masa molecular es 122,3, n valdrá por tanto 1 y la fórmula molecular será:



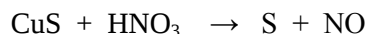
c) Calculamos las moles de los compuestos orgánicos que hay en la masa proporcionada y a partir de la relación estequiométrica las moles que se obtienen de dióxido de carbono y con el volumen molar el volumen del mismo que se obtiene en condiciones normales.

$$61,06 \text{ g } C_7H_6O \times \frac{1 \text{ mol } C_7H_6O}{122,13 \text{ g } C_7H_6O} \times \frac{7 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } C_7H_6O} \times \frac{22,4 \text{ L } CO_2}{1 \text{ mol } CO_{2 \text{ cond. normales}}} \\ = 78,39 \text{ L } CO_2 \text{ se obtienen en condiciones normales}$$

Ejercicio 5.- El sulfuro de cobre (II) sólido (CuS) reacciona con ácido nítrico diluido (HNO₃) produciendo, entre otros compuestos, azufre sólido (S) y monóxido de nitrógeno gas (NO).

a) Ajuste la reacción iónica y molecular por el método del ion-electrón. (Hasta 1,5 puntos)

b) Calcule el número de moles de NO que se producen cuando reaccionan de forma completa 430,29 g de CuS.



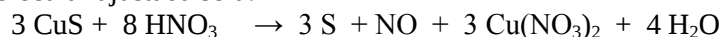
El Sulfuro se oxida a azufre, actuando como reductor, mientras que el nítrico se reduce a monóxido de nitrógeno, siendo el oxidante.

Semirreacción de oxidación: $3(S^{2-} \rightarrow S + 2e^-)$

Semirreacción de reducción: $2(NO_3^- + 3e^- + 4H^+ \rightarrow NO + 2H_2O)$

Suma de las semirreacciones: $3S^{2-} + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3S + NO + 4H_2O$

La ecuación molecular ajustada será:



b) Calculamos las moles de dicha cantidad de sulfuro de cobre (II) y con la relación estequiométrica calculamos las moles de NO que se obtienen.

$$430,29 \text{ g } CuS \times \frac{1 \text{ mol } CuS}{95,62 \text{ g } CuS} \times \frac{2 \text{ mol } NO}{3 \text{ mol } CuS} = 3 \text{ mol } NO$$

BLOQUE B

Ejercicio 1.- Conteste, razonando la respuesta, a las siguientes cuestiones:

a) ¿Qué tipo de enlace cabe esperar en cada una de las siguientes especies químicas?

NaCl, Cl₂, CH₄ y Fe (Hasta 0,8 puntos)

b) ¿Cuál será el estado de agregación de cada una de las especies anteriores? (Hasta 0,6 puntos)

c) ¿Cuáles se disolverán en agua? (Hasta 0,6 puntos)

a) NaCl: es la unión de un metal y un no metal, dos elementos de muy diferente electronegatividad, que formarán por tanto, un enlace iónico.

Cl₂: molécula formada por dos átomos iguales con el mismo valor de electronegatividad, uniéndose por tanto con un enlace covalente.

CH₄: molécula formada por átomos con valores parecidos de electronegatividad, dan lugar a un enlace covalente.

Fe: estructura formada por átomos iguales con valores pequeños de electronegatividad, dan lugar a un enlace metálico.

b) El cloro molecular y el metano serán gases a temperatura ambiente, ya que las fuerzas de interacción intermoleculares son muy débiles.

El cloruro de sodio da lugar a una estructura formada por iones unidos por fuerzas de tipo electrostático muy fuertes por lo que será sólido, al igual que el Fe, donde los átomos de hierro se mantienen unidos por la atracción de la nube de electrones deslocalizada.

c) No se disuelven. El cloro y el metano, son moléculas covalentes apolares. El cloro no tiene enlaces polares y el metano tiene geometría tetraédrica que hace que los momentos dipolares se anulen entre sí.

El hierro presenta un empaquetamiento tan compacto que el agua no se puede introducir en el cristal.

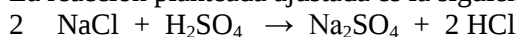
Sí se disuelve el cloruro de sodio en el que las moléculas de agua se introducen en la red y debido a la polaridad, rodean a iones del cloruro de sodio anulando las fuerzas entre ellos y desmoronando la estructura cristalina.

Ejercicio 2.- El cloruro de hidrógeno se obtiene en la industria mediante la reacción de cloruro sódico sólido (NaCl) con ácido sulfúrico concentrado, obteniéndose en la reacción global, sulfato de sodio sólido (Na₂SO₄) y cloruro de hidrógeno gas.

Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

- Escriba la reacción química ajustada. (Hasta 0,5 puntos)
- Calcule la cantidad de cloruro de hidrógeno que se obtiene cuando se tratan 1000 kg de NaCl con 700 L de ácido sulfúrico del 96 % de riqueza y densidad 1,84 kg/L. (Hasta 1,0 puntos)
- La molaridad de la solución resultante al disolver todo el gas HCl obtenido en 35000 L de agua, suponiendo que al disolverse no hay variación de volumen. (Hasta 0,5 puntos)

a) La reacción planteada ajustada es la siguiente:



b) Calculamos la cantidad de ácido sulfúrico que necesitaríamos para que reaccionen los 1000 kg de cloruro de sodio, a través de la masa molar de la sal, la relación estequiométrica de la reacción, la masa molar del ácido sulfúrico, su riqueza en masa y su densidad.

$$10^3 \text{ kg NaCl} \times \frac{10^3 \text{ g NaCl}}{1 \text{ kg NaCl}} \times \frac{1 \text{ mol NaCl}}{58,44 \text{ g NaCl}} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ mol NaCl}} \times \frac{98,09 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \\ \times \frac{100 \text{ g ácido}}{96 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \times \frac{1 \text{ L ácido}}{1840 \text{ g ácido}} = 475,11 \text{ L ácido}$$

Se necesitan, por tanto, 475,11 L de ácido comercial para que reaccionen los 1000 kg de cloruro de sodio, lo que implica que el cloruro de sodio es el reactivo limitante y a partir de él, haremos los cálculos para saber la cantidad de cloruro de hidrógeno que se obtendrá utilizando la relación estequiométrica correspondiente y la masa molar del cloruro de hidrógeno.

$$10^6 \text{ g NaCl} \times \frac{1 \text{ mol NaCl}}{58,44 \text{ g NaCl}} \times \frac{2 \text{ mol HCl}}{2 \text{ mol NaCl}} \times \frac{36,46 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} = 6,24 \cdot 10^5 \text{ g HCl}$$

Se obtienen, por tanto, 624 kg de HCl, que suponen 17111,57 mol de HCl.

c) Al disolver el cloruro de hidrógeno en 35000 L se obtendrá una molaridad de:

$$M = 17111,57 \text{ mol} / 35000 \text{ L} = 0,49 \text{ M}$$

Ejercicio 3.- Nombre los siguientes compuestos:

a) CH₂=CH-CH₃; CH₂OH-CH₂-CH₂-OH; CH₃-O-C₆H₅; CH₃-CO-CH₃;
CH₃-CH₂-COO CH₃ (Hasta 1,0 puntos)

b) Formule los siguientes compuestos: 2-metilheptano; 1,3-butadieno; fenol; ácido propanoico; etilamina. (Hasta 1,0 puntos)

a) $\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$: propeno

$\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$: 1,4-butanodiol

$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$: fenil metil éter

$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$: propanona

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{O}$: propanoato de metilo



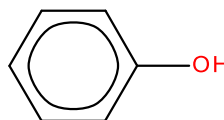
b) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}_3$

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{O}$



$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$



Ejercicio 4.- Un residuo industrial que contiene una concentración de Cd^{2+} de 1,1 mg/L se vierte en un depósito, con objeto de eliminar parte del Cd^{2+} precipitándolo con un hidróxido, en forma de $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Calcule:

a) El pH necesario para iniciar la precipitación. (Hasta 1,2 puntos)

b) La concentración de Cd^{2+} , en mg/L, cuando el pH es igual a 12. (Hasta 0,8 puntos)

DATOS: $K_s \text{ Cd}(\text{OH})_2 = 1,2 \cdot 10^{-14}$

a) $\text{Cd}(\text{OH})_2 (\text{s}) \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$

Como añadimos OH^- , al catión presente, precipitará el hidróxido insoluble cuando

$$Q_c = [\text{Cd}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 > K_s$$

Y al añadir un exceso de base, el principio de Le Châtelier nos indica que se insolubilizará el hidróxido de cadmio, disminuyendo la concentración del catión cadmio.

Como el residuo contiene

$$\frac{1,1 \text{ mg Cd}^{2+}}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ g Cd}^{2+}}{10^3 \text{ mg Cd}^{2+}} \times \frac{1 \text{ mol Cd}^{2+}}{112,41 \text{ g Cd}^{2+}} = 9,79 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol Cd}^{2+}}{\text{L}}$$

$$9,79 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{OH}^-]^2 > 1,2 \cdot 10^{-14}$$

$$[\text{OH}^-]^2 > 1,23 \cdot 10^{-9}, \text{ por lo que } [\text{OH}^-] > 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \text{ para que se forme sólido.}$$

Suponiendo que $T = 25^\circ\text{C}$, se cumple que $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\log [\text{OH}^-]) = 14 + \log [\text{OH}^-]$$

En el momento en que se inicia la precipitación $[\text{OH}^-] = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

$$\text{pH} = 14 + \log 3,5 \cdot 10^{-5} = 9,54$$

b) $\text{pH} = 12$

$\text{pOH} = 14 - 12 = 2$, por tanto $-\log [\text{OH}^-] = 2$

$$\log [\text{OH}^-] = -2; \quad [\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Suponiendo que se ha alcanzado el equilibrio:

$$[\text{Cd}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = K_s$$

$$[Cd^{2+}] = \frac{K_s}{[OH^-]^2} = \frac{1,2 \cdot 10^{-14}}{(10^{-2})^2} = \frac{1,2 \cdot 10^{-14}}{10^{-4}}$$

$$= 1,2 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol Cd}^{2+}}{L} \times \frac{112,41 \text{ g Cd}^{2+}}{1 \text{ mol Cd}^{2+}} \times \frac{10^3 \text{ mg Cd}^{2+}}{1 \text{ g Cd}^{2+}}$$

$[Cd^{2+}] = 1,35 \cdot 10^{-5}$ mg de Cd por litro, lo cual es mucho menor que los 1,1 mg de Cd por litro que había al inicio en el residuo.

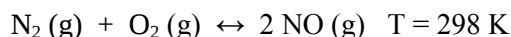
Ejercicio 5.- En el aire se encuentran, entre otros gases, nitrógeno y oxígeno. Consideremos que reaccionan a 298 K según la reacción: $N_2(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2 NO(g)$

Responda a las siguientes cuestiones:

- A 298 K, ¿es espontánea la reacción? (Hasta 1,5 puntos)
- Suponiendo que los valores de entalpía y entropía de reacción apenas varían con la temperatura, ¿a partir de qué temperatura sería espontánea dicha reacción? (Hasta 0,5 puntos)

DATOS: $\Delta H^\circ_{NO(g)} = 90,3 \text{ kJ/mol}$

$S^\circ(N_{2(g)}) = 191,5 \text{ J/mol.K}$; $S^\circ(O_{2(g)}) = 205,0 \text{ J/mol.K}$; $S^\circ(NO_{(g)}) = 210,6 \text{ J/mol.K}$;



Para la que la reacción sea espontánea $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ < 0$

Calculamos ΔH°_r . Por ser la entalpía una función de estado, su variación sólo depende de los estados inicial y final y podemos calcularla a partir de las entalpías estándar de formación de reactivos y productos según la expresión:

$$\Delta H^\circ_r = \sum(n \cdot \Delta H^\circ_{f \text{ productos}}) - \sum(m \cdot \Delta H^\circ_{f \text{ reactivos}}) = 2 \Delta H^\circ_f(NO) - \Delta H^\circ_f(N_2) - \Delta H^\circ_f(O_2)$$

Ya que las entalpías de los elementos en su estado estándar son cero, sólo queda

$$\Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_{\text{productos}} - \Delta H^\circ_{\text{reactivos}} = 2 \Delta H^\circ_f(NO) = 2 \cdot 90,3 \text{ kJ.mol}^{-1} = 180600 \text{ J.mol}^{-1}$$

Calculamos ΔS°_r sabiendo que también es una función de estado:

$$\Delta S^\circ_r = \sum n \cdot S^\circ_{\text{productos}} - \sum m \cdot S^\circ_{\text{reactivos}} = 2 S^\circ(NO) - S^\circ(N_2) - S^\circ(O_2) =$$

$$2 \cdot 210,6 \text{ J.mol}^{-1}K^{-1} - 205,0 \text{ J.mol}^{-1}K^{-1} - 191,5 \text{ J.mol}^{-1}K^{-1}$$

$$\Delta S^\circ_r = 24,7 \text{ J.mol}^{-1}K^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = 180600 \text{ J.mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 24,7 \text{ J.mol}^{-1}K^{-1} = 173 \text{ 239,4 J.mol}^{-1} > 0$$

A 298 K, esta reacción no es espontánea.

- Se tiene que cumplir $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ < 0$

$$\Delta H^\circ < T \Delta S^\circ, \text{ por tanto, } \Delta H^\circ / \Delta S^\circ < T$$

$$T > 180600 \text{ J.mol}^{-1} / 24,7 \text{ J.mol}^{-1}K^{-1}$$

$$T > 7311,74 \text{ K}$$

A partir de dicha temperatura la reacción será espontánea.

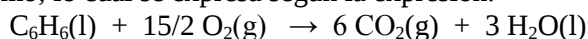
JUNIO 2012

BLOQUE A

Ejercicio 1.- La entalpía de combustión del benceno es -3267,4 kJ/mol. Calcule:

- El valor de la entalpía de formación del benceno líquido. (hasta 1,5 puntos)
 - La energía implicada en la combustión de 100 g de benceno líquido. (hasta 0,5 puntos)
- Datos: $\Delta H^\circ_f CO_2(g) = -393,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H^\circ_f H_2O(l) = -285,8 \text{ kJ/mol}$

La reacción de formación del benceno líquido es la reacción en la que se forma un mol de benceno en su estado estándar a partir de los elementos que le constituyen también en su estado estándar. Dados los datos que se nos proporcionan, las entalpías de formación del dióxido de carbono gas y el agua líquida así como la entalpía de combustión del benceno, planteamos el problema a partir del cálculo de esta última entalpía a partir de las entalpías de formación de las sustancias que intervienen en dicha reacción, lo que supone aplicar la ley de Hess a este proceso de combustión y de las reacciones de formación de productos y reactivos del mismo; lo cual se expresa según la expresión:



$$\Delta H^\circ_c = \sum n \Delta H^\circ_{f \text{ productos}} - \sum n \Delta H^\circ_{f \text{ reactivos}} = 6 \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) + 3 \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^\circ_f(\text{C}_6\text{H}_6)$$

La entalpía de formación de los elementos en su estado estándar es cero por lo que no aparece en la expresión.

$$\Delta H^\circ_c = 6 \cdot \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) + 3 \cdot \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^\circ_f(\text{C}_6\text{H}_6) = 6 \cdot (-393,5 \text{ kJ/mol}) + 3 \cdot (285,8 \text{ kJ/mol}) - (-3267,4 \text{ kJ/mol}) = -2361 \text{ kJ/mol} - 857,4 \text{ kJ/mol} + 3267,4 \text{ kJ/mol} = +49 \text{ kJ/mol}$$

b) Para calcular la energía implicada en la combustión de 100 g de benceno líquido, calculamos las moles de benceno que hay y utilizamos la entalpía de combustión molar que se nos proporciona:

$$100 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_6}{78,12 \text{ g } \text{C}_6\text{H}_6} \times \frac{-3267,4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} = -4182,5 \text{ kJ}$$

Se producen 4182,5 kJ en la combustión de 100 g de benceno.

Ejercicio 2.- Defina los siguientes conceptos:

- Enlace covalente, enlace iónico y enlace metálico. (hasta 1,0 puntos)
- Principio de máxima multiplicidad de Hund y Principio de exclusión de Pauli. (hasta 1,0 puntos)

a) El enlace covalente consiste en la unión de dos átomos que comparten uno o más pares de electrones. El enlace iónico es la unión resultante de la presencia de fuerzas electrostáticas entre iones positivos y negativos para dar lugar a la formación de un compuesto constituido por una red cristalina iónica. El enlace metálico es la fuerza de unión existente entre los átomos de los metales, a la que deben su estabilidad y propiedades las redes cristalinas metálicas.

b) El principio de máxima multiplicidad de Hund dice que cuando varios electrones ocupan orbitales degenerados, de la misma energía, lo harán en orbitales diferentes y con espines paralelos (electrones desapareados), mientras sea posible.

El principio de exclusión de Pauli dice que dos electrones de un mismo átomo no pueden tener los cuatro números cuánticos iguales.

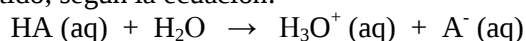
Ejercicio 3.- Una disolución 0,064 M de un ácido monoprótico, de masa molecular 60,06 g/mol, tiene un pH de 3,86. Responda razonadamente las siguientes cuestiones:

- ¿Cuántos gramos de ácido hay en 150 mL de dicha disolución? (hasta 0,5 puntos)
- ¿Cuál es el valor de la constante de acidez? (hasta 1,0 puntos)
- ¿Se trata de un ácido fuerte o débil? (hasta 0,5 puntos)

a) A través de la molaridad indicada y la masa molar del ácido, calculamos los gramos del mismo que habrá en el volumen planteado.

$$0,150 \text{ L} \times \frac{0,064 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \times \frac{60,06 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,577 \text{ g}$$

b) y c) En realidad, deberíamos saber si se trata de un ácido fuerte o es en realidad un ácido débil para calcular la constante de acidez. Así, si fuera un ácido fuerte, totalmente ionizado la concentración del anión y del catión hidronio serían también 0,064 M, al ser un ácido monoprótico, según la ecuación:



y, por tanto, el pH sería:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (0,064) = 1,19$$

lo que supone un pH bastante más bajo que el indicado de 3,86, por tanto, podemos suponer que no es un ácido fuerte y podemos plantear el correspondiente equilibrio de ionización de un ácido débil.

Siendo x las moles de ácido ionizadas por unidad de volumen, tendremos las concentraciones correspondientes en el equilibrio de todas las especies presentes indicadas en la siguiente tabla:

	HA (aq) + H ₂ O	⇌	H ₃ O ⁺ (aq)	+	A ⁻ (aq)
Concentración moles iniciales	0,064 M		0		0
Concentración moles reaccionan	x		x		x
Concentración equilibrio (mol/L)	0,064 - x		x		x

La expresión de la constante de equilibrio, K_a, en función de las concentraciones será:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{x \cdot x}{0,064 - x} = \frac{x^2}{0,064 - x}$$

Como sabemos que el pH es igual a 3,86 y está definido por la siguiente expresión:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Tendremos que la concentración de cationes hidronio y, por tanto, el valor de x, se puede calcular según:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,86} = 1,38 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = x$$

Sustituyendo este valor en la expresión de K_a, se obtiene un valor de 2,98.10⁻⁷, que corresponde a un valor de un ácido débil.

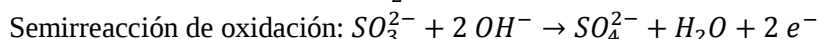
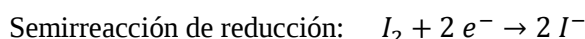
Ejercicio 4.- El yodo (I₂) reacciona en medio básico (NaOH) con el sulfito sódico (Na₂SO₃), para dar yoduro sódico (NaI) y sulfato sódico (Na₂SO₄).

- Ajuste la reacción molecular por el método del ion electrón. (hasta 1,0 puntos)
- Si reaccionan 4 g de yodo con 3 g de sulfito sódico, ¿qué volumen de disolución de hidróxido sódico 1 M se requiere? (hasta 1,0 puntos)

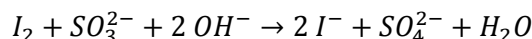
La reacción que se nos plantea se puede expresar de la forma siguiente:



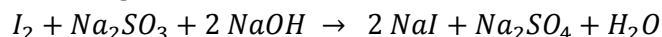
A partir de estos compuestos podemos escribir las semirreacciones de oxidación y reducción en sus formas iónicas:



Como se gana y se pierde el mismo número de electrones, la ecuación global iónica que se obtiene sumando dichas semirreacciones será:



Y la ecuación molecular global:



b) Dado que nos proporcionan dos cantidades de reactivos, necesitamos si dichas cantidades están en proporciones estequiométricas o alguno de ellas está en exceso, por tanto, calcularemos las moles a que corresponden y determinaremos el reactivo limitante utilizando la relación estequiométrica de la reacción ajustada.

$$4 \text{ g } I_2 \times \frac{1 \text{ mol } I_2}{253,8 \text{ g } I_2} = 0,016 \text{ mol } I_2$$

$$3 \text{ g } Na_2SO_3 \times \frac{1 \text{ mol } Na_2SO_3}{126,06 \text{ g } Na_2SO_3} = 0,024 \text{ mol } Na_2SO_3$$

Como el yodo y el sulfito de sodio presentan en la reacción ajustada una relación equimolecular, el reactivo limitante será el yodo, y tendremos que usar las 0,016 mol de yodo como base de cálculo del volumen pedido de la disolución de hidróxido de sodio, a través de la relación estequiométrica de estos dos compuestos y la molaridad de la disolución de hidróxido de sodio para calcular dicho volumen:

$$0,016 \text{ mol } I_2 \times \frac{2 \text{ mol } NaOH}{1 \text{ mol } I_2} \times \frac{1 \text{ L disolución}}{1 \text{ mol } NaOH} = 0,032 \text{ L}$$

Se necesitarán, por tanto, 32 mL de la disolución de hidróxido de sodio 1 M.

Ejercicio 5.- Responda razonadamente las siguientes cuestiones:

- Calcule la molalidad de una disolución que contiene 2,5 g de ácido acético en 400 mL de disolución y cuya densidad es 1,01 g/mL. (hasta 0,7 puntos)
- Calcule los gramos de cloruro de bario que se necesitan para preparar 250 mL de una disolución 0,15 M. (hasta 0,7 puntos)
- Calcule los gramos de una disolución de nitrato de plata al 9 % en masa que contienen 5,3 gramos de nitrato de plata. (hasta 0,6 puntos)

a) La molalidad es la forma de expresar la concentración utilizando el número de moles de soluto por kilogramos de disolvente. Por tanto, calculamos inicialmente las moles de ácido acético y la masa de la disolución a partir del volumen dado y su densidad.

$$2,5 \text{ g } CH_3CO_2H \times \frac{1 \text{ mol } CH_3CO_2H}{60,06 \text{ g } CH_3CO_2H} = 0,042 \text{ mol } CH_3CO_2H$$

$$400 \text{ mL disolución} \times \frac{1,01 \text{ g disolución}}{1 \text{ mL disolución}} = 404 \text{ g disolución}$$

La masa del disolvente será la diferencia entre la masa de la disolución y la del soluto.

$$404 \text{ g disolución} - 2,5 \text{ g ácido acético} = 404 \text{ g disolvente}$$

Y, por tanto, la molalidad será:

$$m = \frac{\text{moles soluto}}{\text{masa disolvente (kg)}} = \frac{0,042 \text{ mol}}{0,4015 \text{ kg}} = 0,105 \frac{\text{mol}}{\text{kg disolvente}}$$

b) Calculamos los gramos de cloruro de bario a partir del volumen dado, su molaridad y su masa molar, según:

$$0,250 \text{ mL disolución} = \frac{0,15 \text{ mol}}{1 \text{ L disolución}} = 0,0375 \text{ mol } BaCl_2 \times \frac{208,24 \text{ g } BaCl_2}{1 \text{ mol } BaCl_2} = 7,81 \text{ g } BaCl_2$$

c) A partir de la definición de tanto por ciento en masa podemos calcular los gramos de la disolución pedidos, con el siguiente factor de conversión:

$$5,3 \text{ g } AgNO_3 \times \frac{100 \text{ g disolución}}{9 \text{ g } AgNO_3} = 58,9 \text{ g disolución}$$

BLOQUE B

Ejercicio 1.- Conteste razonadamente las siguientes cuestiones:

- Ordene los siguientes átomos en orden decreciente de su radio atómico: sodio, aluminio, fósforo, flúor, calcio y magnesio. (hasta 0,7 puntos)
- Ordene los siguientes iones en orden creciente de su radio iónico: N^{3-} , Na^+ , F^- , Mg^{2+} , O^{2-} . (hasta 0,6 puntos)

- c) Ordene los siguientes átomos en orden creciente respecto a su primera energía de ionización: sodio, aluminio, azufre, flúor y cesio. (hasta 0,7 puntos)

a) Primero hemos de situar en el sistema periódico los elementos pedidos. Así el flúor se encuentra en el segundo periodo, grupo 17. El sodio, magnesio, aluminio y fósforo en el tercer periodo, grupo 1, 2, 13 y 15, respectivamente y el calcio en el cuarto periodo, grupo 2. A lo largo de un periodo, en los grupos en los que el electrón diferenciador se encuentra en orbitales s y p, la carga nuclear efectiva aumenta, al aumentar la carga nuclear y no compensar el apantallamiento producido por los electrones que se van incorporando dicho aumento; como dichos electrones diferenciadores se van introduciendo en el mismo nivel en orbitales s y p, por tanto, la interacción entre los mismos y el núcleo es más intensa y el radio atómico es cada vez menor. Tendremos un primer grupo en que claramente el orden decreciente de los radios atómicos será:

$$r_{\text{Na}} > r_{\text{Mg}} > r_{\text{Al}} > r_{\text{P}}$$

Dentro de un grupo, a medida que aumenta el número atómico el radio es mayor pues la carga nuclear efectiva no aumenta, al contrarrestar el aumento de la carga nuclear el apantallamiento de los electrones que se introducen, pero el electrón diferenciador está en un nivel superior, por tanto, más alejado del núcleo, con lo que el radio es mayor. Por eso, el nitrógeno, elemento del mismo grupo que el fósforo, tendrá un radio menor que éste, pero según lo comentado para el periodo, tendrá un radio mayor que el flúor. Por tanto, la secuencia se completa de momento según el esquema:

$$r_{\text{Na}} > r_{\text{Mg}} > r_{\text{Al}} > r_{\text{P}} > r_{\text{F}}$$

Sólo falta por ubicar el calcio que se encuentra en el grupo del magnesio con número atómico mayor, justo por debajo del magnesio, con lo cual tendrá un radio mayor que éste; pero el sodio también tiene un radio mayor que magnesio que está en su mismo periodo, justo a su izquierda. Por lo cual, en principio, no habría una ubicación inequívoca en el orden para el radio del calcio, si bien en los periodos iniciales, predomina el mayor volumen correspondiente al aumento del nivel del elemento diferenciador, que la disminución del radio en un periodo por el aumento de la carga nuclear efectiva; según esto, el orden definitivo quedaría:

$$r_{\text{Ca}} > r_{\text{Na}} > r_{\text{Mg}} > r_{\text{Al}} > r_{\text{P}} > r_{\text{F}}$$

b) En este caso tenemos una serie de iones que son isoelectrónicos, todos tienen la configuración electrónica del gas noble neón: $1s^2 2s^2 2p^6$. Con lo cual el tamaño de estos iones va a depender exclusivamente de la carga nuclear, pues todos tienen el mismo último electrón, con lo que, en principio, tendrían todos el mismo tamaño pero al tener distinta carga nuclear, será más pequeño el que tenga un mayor número de protones en el núcleo, único factor que les diferenciará, con lo cual el orden creciente del radio iónico será el siguiente:

$$r_{\text{Mg}}^{2+} < r_{\text{Na}}^{+} < r_{\text{F}}^{-} < r_{\text{O}}^{2-} < r_{\text{N}}^{3-}$$

c) La energía de ionización es la energía mínima necesaria para extraer un electrón de un átomo en su estado estándar y configuración electrónica fundamental y obtener el catión monopositivo, en su estado estándar y configuración electrónica fundamental. Como ya se ha razonado en el apartado a), en un periodo, al aumentar el número atómico, el radio atómico disminuye con lo que la energía de ionización aumentará al estar el electrón diferenciador más cercano al núcleo al sufrir una atracción por parte del núcleo mayor, siendo por tanto más difícil, requiriendo mayor energía, que pierda dicha electrón. En un grupo, como también se razonó, al aumentar el número atómico aumenta el radio atómico, con lo que la energía de ionización disminuirá en ese mismo sentido, al estar menos retenido el electrón diferenciador y requerir por tanto, menos

energía la pérdida del mismo. El sodio, aluminio y azufre están en el tercer periodo, en ese orden, con lo que el orden creciente de la energía de ionización para estos tres será:

$$I_{\text{Na}} < I_{\text{Al}} < I_{\text{S}}$$

El flúor está en el segundo periodo, grupo diecisiete, con lo que tendrá una energía de ionización mayor que el oxígeno, elemento por encima del azufre, siendo a su vez la del oxígeno mayor que la del azufre, inequívocamente, por tanto, el orden se completa según:

$$I_{\text{Na}} < I_{\text{Al}} < I_{\text{S}} < I_{\text{F}}$$

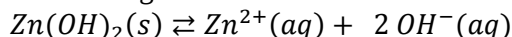
En cuanto al cesio, del mismo grupo que el sodio, pero en el periodo sexto, tendrá una energía de ionización menor que el sodio, con lo que el orden queda definitivamente:

$$I_{\text{Cs}} < I_{\text{Na}} < I_{\text{Al}} < I_{\text{S}} < I_{\text{F}}$$

Ejercicio 2.- Para una disolución saturada de hidróxido de cinc, calcule:

- El pH de dicha solución saturada. (hasta 1,0 puntos)
 - La solubilidad en g/L de dicho hidróxido. (hasta 1,0 puntos)
- Datos: $K_s [\text{Zn}(\text{OH})_2] = 1,8 \cdot 10^{-14}$.

a) El hidróxido de cinc es una sal poco soluble y presentará un equilibrio de la sal sin disociar sólida con sus iones disueltos como sigue:



Cada mol disuelto del hidróxido de cinc proporcionará, por tanto, un mol del catión cinc y dos moles del anión hidroxilo. Siendo s la solubilidad molar, número de moles disueltas por unidad de volumen, cada s moles por litro disueltas, aparecerán s moles por litro del catión cinc y $2s$ moles por litro del anión hidroxilo.

Por tanto, el producto de solubilidad que se expresa de la forma siguiente, quedará en función de dicha solubilidad molar según indica la forma siguiente:

$$K_s = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,8 \cdot 10^{-14}}{4}} = 1,65 \cdot 10^{-5} M$$

La concentración del anión hidroxilo será, por tanto:

$$[\text{OH}^-] = 2s = 3,30 \cdot 10^{-5} M$$

Y la concentración de catión hidronio, a partir del producto iónico del agua, K_w :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{3,30 \cdot 10^{-5}} = 3,02 \cdot 10^{-10}$$

Y el pH, a partir de su definición:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 9,52$$

b) Teniendo el valor de la solubilidad molar, obtener el valor en g/L, es aplicar simplemente, el factor de conversión en función de la masa molar del hidróxido de cinc:

$$1,65 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{99,39 \text{ g Zn}(\text{OH})_2}{1 \text{ mol Zn}(\text{OH})_2} = 1,64 \text{ g/L}$$

Ejercicio 3.- La constante de equilibrio K_p para la reacción $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ es de 1,05 a la temperatura de 250 °C. La reacción se inicia con una mezcla de PCl_5 , PCl_3 y Cl_2 cuyas presiones parciales son 0,177 atm, 0,223 atm y 0,111 atm respectivamente. Determine:

- El valor de K_c a dicha temperatura. (hasta 0,5 puntos)
- Las concentraciones de todas las especies presentes una vez alcanzado el equilibrio. (hasta 1,5 puntos)

a) El valor de K_c se puede obtener a partir de la relación entre las dos constantes:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

Siendo Δn la variación del número de moles de las sustancias gaseosas en la ecuación ajustada, que en este caso es igual a $\Delta n = 2 - 1 = 1$. Por tanto:

$$K_c = \frac{K_p}{RT} = \frac{1,05}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 523 \text{ K}} = 0,0245$$

b) Siendo x la variación de presión debida a las moles que reaccionan, tenemos los siguientes valores:

	$\text{PCl}_5 (\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{PCl}_3 (\text{g})$	+	$\text{Cl}_2 (\text{g})$
Presiones iniciales	0,177 atm		0,223 atm		0,111 atm
Variación presión	x atm		x atm		x atm
Presión equilibrio	(0,177 - x) atm		(0,223 + x) atm		(0,111 + x) atm

La expresión de K_p sería:

$$K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}}$$

$$1,05 = \frac{(0,223 + x) \cdot (0,111 + x)}{0,177 - x}$$

$$1,05 \cdot (0,177 - x) = (0,223 + x) \cdot (0,111 + x)$$

$$0,186 - 1,05x = 0,0248 + 0,233x + 0,111x + x^2$$

$$x^2 + 1,384x - 0,161 = 0$$

$$x = \frac{-1,384 \pm \sqrt{1,915 + 4 \cdot 0,16}}{2} = \frac{-1,384 \pm 1,60}{2} = 0,108$$

Sólo tiene sentido el valor positivo, a partir del cual podemos calcular las concentraciones en el equilibrio, suponiendo que se comportan como gases perfectos:

$$\frac{n_i}{V} = \frac{p_i}{RT}$$

$$[\text{PCl}_3] = \frac{(0,223 + 0,108) \text{ atm}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 523 \text{ K}} = 7,72 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}_2] = \frac{(0,111 + 0,108) \text{ atm}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 523 \text{ K}} = 5,11 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{PCl}_5] = \frac{(0,177 - 0,108) \text{ atm}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 523 \text{ K}} = 1,61 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Ejercicio 4.- Se pasa durante 7,44 horas una corriente de 1,26 A a través de una celda electrolítica que contiene ácido sulfúrico diluido obteniéndose oxígeno e hidrógeno.

- ¿Qué proceso tendrá lugar en cada semicelda? (hasta 1,0 puntos)
- ¿Qué volumen de gases se generará medidos en condiciones normales? (hasta 1,0 puntos)

a) Al producirse la electrolisis en esas condiciones, las reacciones que se producen son la oxidación del oxígeno del agua en el ánodo y la reducción del catión hidrógeno en el cátodo:



b) Podemos calcular los culombios que circulan a partir de la intensidad de corriente y el tiempo: $Q = 7,44 \text{ h} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \times 1,26 \text{ A} = 33\,747,84 \text{ C}$

Y a partir de esa carga, podemos calcular para cada semicelda utilizando la constante de Faraday, el número de electrones intercambiados en cada proceso y el volumen molar, pues se nos indica que trabajamos en condiciones normales, los volúmenes de gases producidos:

$$\text{Cátodo: } 33\,747,84 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mol e}^-}{96490 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ mol e}^-} \times \frac{22,4 \text{ L}}{1 \text{ mol H}_2} = 3,92 \text{ L H}_2 \text{ en condiciones normales}$$

$$\text{Ánodo: } 33\,747,84\,C \times \frac{1\,mol\,e^-}{96\,490\,C} \times \frac{1\,mol\,O_2}{4\,mol\,e^-} \times \frac{22,4\,L}{1\,mol\,H_2} = 1,96\,L\,O_2 \text{ en condiciones normales}$$

Ejercicio 5.- El tricloruro de fósforo reacciona con cloro para dar pentacloruro de fósforo según la siguiente reacción:



Una vez alcanzado el equilibrio químico, explique cómo se modificará el mismo si:

- Se aumenta la temperatura. (hasta 0,5 puntos)
 - Se disminuye la presión total. (hasta 0,5 puntos)
 - Se añade gas cloro. (hasta 0,5 puntos)
 - Se introduce un catalizador adecuado. (hasta 0,5 puntos)
- a) El principio de Le Châtelier indica que una alteración externa de los factores (temperatura, presión o concentraciones) que intervienen en un equilibrio induce un reajuste del sistema para reducir el efecto de dicha alteración y establecer un nuevo estado de equilibrio. Dado que es una reacción exotérmica, el aumento de la temperatura origina que el equilibrio se desplace en el sentido en el que la reacción sea endotérmica, es decir hacia la producción de reactivos.
- b) Si se disminuye la presión total por variación de volumen (en este caso aumentándolo), el sistema se desplazará en el sentido en que haya mayor número de moles de gas, para así aumentar dicha presión, en este caso lo hará también en el sentido de la producción de reactivos pues hay dos moles de gas de los mismos por una de los productos.
- c) El añadir gas cloro, hará que el sistema tienda a reducir la concentración de dicho gas, con lo que el sistema se desplazará en el sentido de la formación de productos.
- d) El catalizador no modifica ninguna variable termodinámica del sistema ni, por tanto, el equilibrio establecido, pues en lo único que influye es en la velocidad del proceso.

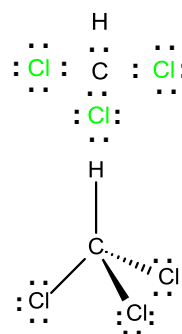
SEPTIEMBRE 2012

BLOQUE A

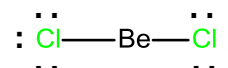
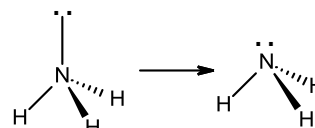
Ejercicio 1.- Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

- Explique la geometría de las siguientes moléculas: CH_3Cl , NH_3 , $BeCl_2$ y PCl_5 . (hasta 1,0 puntos)
- Indique la polaridad de las mismas. (hasta 1,0 puntos)

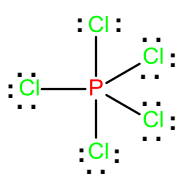
a) El cloroformo presenta una estructura central para el carbono que forma cuatro enlaces, cumpliendo su covalencia de cuatro, así como el hidrógeno y el cloro, cumplen la suya de uno. Utilizando el método de repulsión de los pares de electrones del nivel de valencia que nos indica que los pares de electrones enlazantes y los libres que rodean al átomo central se orientan de tal modo que, al aproximarse al núcleo cuanto es posible, se alejan entre sí lo suficiente para que las repulsiones entre ellos sean mínimas. La orientación adoptada determina la geometría molecular. Por tanto, en este caso, los cuatro enlaces que forma el carbono se distribuyen adoptando una distribución tetraédrica alrededor del mismo que sitúa en el centro.



En el caso del amoníaco, el nitrógeno forma tres enlaces con los átomos de hidrógeno manteniendo un par de electrones no enlazantes, con lo que inicialmente adopta una disposición también tetraédrica, pero dado que una de esas direcciones la ocuparía dichos electrones no enlazantes, la estructura del amoníaco sería una estructura piramidal trigonal, con el nitrógeno en uno de los vértices de dicha pirámide, ocupando los otros tres los hidrógenos.

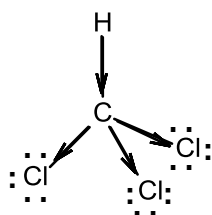


En el caso del cloruro de berilio, este elemento sólo dispone de dos electrones para formar enlaces covalentes, con los dos átomos de cloro, con lo que se dispondrán según una estructura lineal, con un ángulo de 180°.

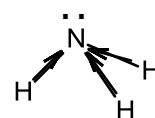


El pentacloruro de fósforo presentará una estructura bipiramidal trigonal, pues el fósforo, con sus cinco electrones del nivel de valencia forma cinco enlaces covalentes con los cinco cloro, distribuyendo esas cinco direcciones de enlace según dicha estructura.

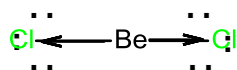
b) Respecto a la polaridad de dichas moléculas cabe indicar que una molécula es polar o apolar si la suma de los vectores que definen el momento dipolar de cada uno de los enlaces es diferente a cero o igual a cero. Los enlaces polares aparecen debido a que uno de los átomos del mismo es más electronegativo que el otro, desplazando hacia él la carga electrónica compartida. El momento dipolar es la magnitud vectorial cuyo módulo, μ , se define como el producto de la distancia d que separa dos cargas de igual magnitud y de signo contrario por el valor absoluto Q de una estas cargas y su sentido es desde la carga positiva a la negativa.



De acuerdo con esto, en el cloroformo tendremos los enlaces C-Cl polares con el momento dipolar dirigido hacia el cloro que es más electronegativo que el C; además, tendremos un enlace C-H, también polar pero dirigido hacia el carbono, más electronegativo, este momento dipolar será menor que el de los otros enlaces, al ser menor la diferencia de electronegatividades, y el momento dipolar total será distinto de cero, pues la suma de los momentos dipolares de los enlaces C-Cl tendrá la misma dirección y sentido que el momento dipolar del C-H, con lo cual no se anulan, y la molécula de cloroformo será polar.

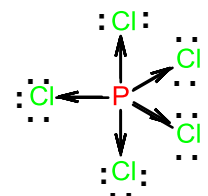


El amoníaco también será polar pues tendremos tres momentos dipolares iguales dirigidos hacia el nitrógeno, más electronegativo y en el vértice de una pirámide, que no se anulan.



El cloruro de berilio es apolar, pues los dos momentos dipolares iguales de los enlaces Be-Cl, dirigidos hacia el cloro, más electronegativo, y que tienen la misma dirección pero sentidos opuestos se anulan.

El pentacloruro de fósforo también es apolar, pues todos los momentos dipolares son iguales dirigidos hacia el cloro, más electronegativo, y dirigidos hacia los vértices de una bipirámide trigonal, con lo cual la suma de todos ellos es nula.

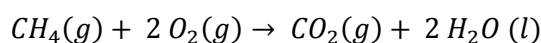


Ejercicio 2.- Sabiendo que en la combustión de 1 kg de carbón se desprenden $3,81 \cdot 10^4$ kJ. Calcule:

- La entalpía estándar de combustión del CH_4 . (hasta 0,5 puntos)
- La energía que se desprende en la combustión de 1 kg de CH_4 . (hasta 0,5 puntos)
- El volumen de CH_4 , medido a 25 °C y 1 atm de presión, que es necesario quemar para producir la misma energía que en la combustión de 1 kg de carbón. (hasta 1,0 puntos)

Datos: $\Delta H^\circ_f (\text{CH}_4) = -75 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H^\circ_f (\text{CO}_2) = -394 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O}) = -286 \text{ kJ/mol}$;

a) La entalpía que se nos pide es la de la reacción de combustión de un mol de metano en condiciones estándar, obteniendo los productos correspondientes también en su estado estándar, por tanto, será:



Según la ley de Hess, la entalpía de un proceso es independiente del camino por el cual se realice, por tanto, se pueden plantear las reacciones de formación de los distintos compuestos que aparecen en dicha reacción química y, a través de su combinación obtener el proceso que se nos pide y, por tanto, lo mismo podremos plantear para las entalpías de dichos procesos; dada la

definición de las reacciones de formación estándar, se obtiene la expresión siguiente para la entalpía de un proceso, siendo n_i los coeficiente estequiométricos de los productos y m_i los coeficientes estequiométricos de los reactivos:

$$\Delta H^\circ = \sum n_i \Delta H_{f, \text{productos}}^\circ - \sum m_i \Delta H_{f, \text{reactivos}}^\circ$$

En nuestro caso concreto:

$$\Delta H_c^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4)$$

La entalpía de formación del oxígeno no aparece en esta expresión pues a los elementos en su estado estándar se les asigna el valor de cero.

$$\Delta H_c^\circ = -394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \cdot 286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -891 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b) Dado que hemos obtenido el número de kilojulios que se desprenden por cada mol de metano, calcular la que se desprende con 1 kg de metano, se reduce a calcular el número de moles que hay en dicho kilogramo, utilizando la masa molar de dicha sustancia:

$$1 \text{ kg CH}_4 \times \frac{1000 \text{ g CH}_4}{1 \text{ kg CH}_4} \times \frac{1 \text{ mol CH}_4}{16,05 \text{ g CH}_4} \times \frac{-891 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CH}_4} = -55514 \text{ kJ}$$

c) 1 kg de carbón desprende $3,81 \cdot 10^4$ kJ, para calcular el volumen de metano necesario quemar para producir la misma energía sólo tenemos que utilizar la entalpía de combustión del metano, para calcular las moles que necesitaríamos, y, a partir de éstas, obtener el volumen, suponiendo un comportamiento de gas perfecto del metano:

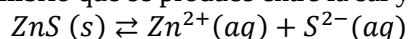
$$3,81 \cdot 10^4 \text{ kJ} \times \frac{1 \text{ mol CH}_4}{891 \text{ kJ}} = 42,76 \text{ mol CH}_4$$

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{42,76 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 1044,9 \text{ L CH}_4$$

Ejercicio 3.- Si a 25 °C el producto de solubilidad del ZnS es $1,1 \cdot 10^{-21}$, explique, razonando la respuesta, si las siguientes propuestas son verdaderas o falsas para una disolución acuosa de ZnS:

- En el equilibrio, la concentración del ion Zn^{2+} será igual que la del ion S^{2-} si no existe ninguna otra sal disuelta. (hasta 0,5 puntos)
- El número de moles de ZnS que puede haber disueltos en un litro de agua será, como máximo, $3,3 \cdot 10^{-11}$. (hasta 0,5 puntos)
- Si se adicionan iones Zn^{2+} a la disolución, aumentará la solubilidad del ZnS. (hasta 0,5 puntos)
- Si se aumenta la temperatura se disolverá mayor cantidad de ZnS. (hasta 0,5 puntos)

a) Si tenemos en cuenta el equilibrio que se produce entre la sal y sus iones:



Cuyo producto de solubilidad viene dado por la expresión:

$$K_s = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-21}$$

Dado que cada mol del sulfuro de cinc disuelto produce un mol del catión y un mol del anión, en el equilibrio y, en ausencia de cualquier otra sal disuelta, las concentraciones del catión y del anión serán iguales. Otra sal disuelta que tuviera un ion común con el sulfuro de cinc, modificaría esta situación disminuyendo la concentración del otro ion que no fuera común con la otra sal.

b) Según lo explicado en el párrafo anterior, si llamamos s a la solubilidad molar del sulfuro de cinc, es decir, el número de moles disueltos por cada litro de disolución, el producto de solubilidad quedaría:

$$K_s = s \cdot s = s^2$$

Y, por tanto, la solubilidad molar valdría:

$$s = \sqrt{K_s} = 3,3 \cdot 10^{-11} M$$

Con lo que sí es cierta la afirmación, pues la solubilidad molar representa la máxima concentración posible de sal disuelta.

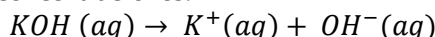
c) Si se adicionan iones Zn^{2+} a la disolución, el cociente de reacción, producto de las concentraciones de los iones, sería mayor que el producto de solubilidad, con lo que para reestablecerse el equilibrio, debería disminuir el valor del cociente de reacción hasta igualarse al producto de solubilidad, lo que se consigue, disminuyendo las concentraciones de los iones disueltos precipitando más sulfuro de cinc, que se hace por tanto más insoluble, es decir, disminuye la solubilidad de dicha sal.

d) El efecto de la temperatura sobre el equilibrio de esta sal no le podemos evaluar pues carecemos de datos de la entalpía de este proceso, dato necesario para poder indicar si el aumento de la temperatura hace que aumente o disminuya la solubilidad de la sal.

Ejercicio 4.- Calcule el valor del pH de cada una de las siguientes disoluciones:

- a) 200 mL de disolución de KOH 0,1 M. (hasta 0,5 puntos)
 - b) 200 mL de disolución de NH_3 0,1 M. (hasta 0,7 puntos)
 - c) 200 mL de disolución de KOH 0,1 M más 100 mL de disolución de HCl 0,2 M. (hasta 0,5 puntos)
- Datos: $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

a) En este primer caso tenemos un hidróxido alcalino que es una base fuerte, totalmente disociada en estos rangos de concentraciones.



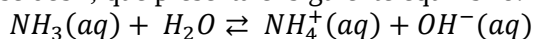
Por tanto, cada mol de hidróxido de potasio, proporciona un mol del catión potasio y un mol del anión hidroxilo. Para determinar el pH, teniendo en cuenta lo anterior, la concentración del anión hidroxilo será la misma que la del hidróxido de potasio, es decir 0,1 mol/L, por tanto, el pOH será:

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 0,1 = 1$$

Teniendo en cuenta la relación entre el pH y el pOH:

$$\begin{aligned} pH + pOH &= 14 \\ pH &= 14 - pOH = 14 - 1 = 13 \end{aligned}$$

b) El amoníaco es una base débil, que presenta el siguiente equilibrio:



Siendo x las moles de amoníaco que reaccionan y que inicialmente tenemos 0,2 mol de amoníaco, según el volumen dado y la concentración:

	$NH_3(aq) + H_2O \rightleftharpoons$	$NH_4^+(aq) +$	$OH^-(aq)$
moles iniciales	0,02	0	0
Variación moles	x mol	x mol	x mol
moles equilibrio	(0,02 - x) mol	x mol	x mol

La constante de basicidad vendrá dada por la expresión siguiente:

$$\begin{aligned} K_b &= \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]} = \frac{\frac{x^2}{(0,2 L)^2}}{\frac{(0,02 - x) mol}{0,2 L}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \\ x^2 &= 0,2 L \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} (0,02 - x) \\ x^2 &= 7,2 \cdot 10^{-8} - 3,6 \cdot 10^{-6} x \\ x^2 + 3,6 \cdot 10^{-6} x - 7,2 \cdot 10^{-8} &= 0 \\ x &= \frac{-3,6 \cdot 10^{-6} \pm \sqrt{(3,6 \cdot 10^{-6})^2 + 4 \cdot 7,2 \cdot 10^{-8}}}{2} = 2,66 \cdot 10^{-4} mol \end{aligned}$$

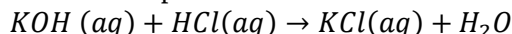
La respuesta negativa ($-2,70 \cdot 10^{-4}$) no tiene significado físico. La concentración de aniones hidroxilo será, por tanto:

$$[OH^-] = \frac{2,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{0,2 \text{ L}} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Y el pOH valdrá: $pOH = -\log[OH^-] = 2,88$

Y el pH: $pH = 14 - pOH = 14 - 2,88 = 11,12$

c) En este apartado se nos plantea una reacción de neutralización entre un ácido, el ácido clorhídrico, y una base, el hidróxido de potasio:



Dado que nos proporcionan cantidades de las dos sustancias, hemos de ver si se encuentran en proporciones estequiométricas o, en caso contrario, ver cuál es el reactivo limitante. Para ello calculamos, los moles que tenemos de ambos reactivos.

Para el KOH: $0,2 \text{ L} \cdot 0,1 \text{ M} = 0,02 \text{ mol KOH}$

Para el HCl: $0,1 \text{ L} \cdot 0,2 \text{ M} = 0,02 \text{ mol HCl}$

Como tenemos la misma cantidad de moles de ambos, reaccionan completamente, al ser la relación estequiométrica 1:1, obteniéndose una sal disuelta en agua que no produce hidrólisis, al provenir tanto el anión como el catión de ácido y base fuerte, siendo, por tanto el pH igual a 7.

Ejercicio 5.- Responda las siguientes cuestiones:

a) Nombre los siguientes compuestos: (hasta 1,0 puntos)



b) Formule los siguientes compuestos: (hasta 1,0 puntos)

Butil metil amina

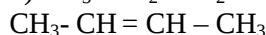
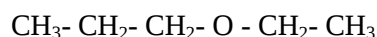
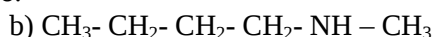
Etil propil éter

2-buteno

4-metil-1-hexanol

a) En el hidrocarburo, se numera de forma que las insaturaciones tengan globalmente los localizadores mínimos; por tanto, se numerará por la derecha tal y como está escrito, y será el 2,6-nonadien-4-ino

El segundo es el pentanal. El tercero la 3-hexanona y el último el ácido acético o etanóico.



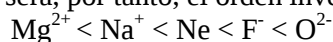
BLOQUE B

Ejercicio 1.- Responda razonadamente las siguientes cuestiones:

a) Ordene de menor a mayor las siguientes especies químicas: Na^+ , Ne, O^{2-} , Mg^{2+} y F^- . (hasta 1,0 puntos)

b) Defina primera energía de ionización y asigne los siguientes valores expresados en kJ/mol: 496; 738; 1314 y 1681 a los elementos F, Mg, Na y O. (hasta 1,0 puntos)

a) Todas las especies químicas indicadas tienen la misma configuración electrónica, la del neón: $1s^2 2s^2 2p^6$. Por tanto, como el electrón diferenciador para todas ellas sería el mismo el tamaño de las mismas sólo dependerá de su carga nuclear. Por tanto, el orden de dichas especies químicas en función de su número atómico, y, por tanto, de la carga nuclear, será el siguiente: O^{2-} , F^- , Ne, Na^+ , Mg^{2+} . Cuanto mayor sea la carga nuclear, mayor será la atracción sobre el último electrón y más pequeño será el radio de la correspondiente especie química. El orden creciente de las mismas será, por tanto, el orden inverso al escrito anteriormente:



b) La primera energía de ionización es la mínima energía necesaria para que un átomo neutro de un elemento, en estado gaseoso y en su estado electrónico fundamental, ceda un electrón de su nivel externo y dé lugar a un ion monopositivo, también en estado gaseoso y en su estado electrónico fundamental.

El flúor y el oxígeno pertenecen al segundo periodo, mientras que el sodio y el magnesio son del tercero y de los grupos iniciales.

A lo largo de un periodo, en los grupos en los que el electrón diferenciador se encuentra en orbitales s y p, la carga nuclear efectiva aumenta, al aumentar la carga nuclear y no compensar el apantallamiento producido por los electrones que se van incorporando dicho aumento; como dichos electrones diferenciadores se van introduciendo en el mismo nivel en orbitales s y p, por tanto, la interacción entre los mismos y el núcleo es más intensa y el radio atómico es cada vez menor y la energía de ionización mayor. Tendremos un primer grupo en que claramente el orden decreciente de los radios atómicos será:

$$I_{\text{Na}} < I_{\text{Mg}} \quad \text{por otro lado} \quad I_{\text{O}} < I_{\text{F}}$$

Dentro de un grupo, a medida que aumenta el número atómico el radio es mayor pues la carga nuclear efectiva no aumenta, al contrarrestar el aumento de la carga nuclear el apantallamiento de los electrones que se introducen, pero el electrón diferenciador está en un nivel superior, por tanto, más alejado del núcleo, con lo que el radio es mayor y la energía de ionización menor. Por eso, el berilio, elemento del mismo grupo que el magnesio, tendrá un radio menor que éste pero energía de ionización mayor, pero según lo comentado para el periodo, tendrá un radio mayor que el oxígeno y una energía de ionización menor que el oxígeno. Por tanto, la secuencia se completa de momento según el esquema:

$$I_{\text{Na}} < I_{\text{Mg}} < I_{\text{O}} < I_{\text{F}}$$

Por tanto, los valores expresados en kJ/mol que se nos dan se podrán asignar de la siguiente forma: 496 corresponderá al sodio; 738 corresponderá al magnesio; 1314, al oxígeno y 1681, al flúor.

Ejercicio 2.- Para el proceso de equilibrio: $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g}); \Delta H < 0$; explique razonadamente:

- ¿Hacia qué lado se desplazará el equilibrio cuando se aumente la temperatura? (hasta 0,5 puntos)
- ¿Hacia qué lado se desplazará el equilibrio cuando se disminuya la presión total? (hasta 0,5 puntos)
- ¿Cómo afectará a la cantidad de producto obtenido la presencia de un catalizador? (hasta 0,5 puntos)
- ¿Cómo afectará a la cantidad de producto obtenido la adición de oxígeno? (hasta 0,5 puntos)

a) El principio de Le Châtelier indica que una alteración externa de los factores (temperatura, presión o concentraciones) que intervienen en un equilibrio induce un reajuste del sistema para reducir el efecto de dicha alteración y establecer un nuevo estado de equilibrio. Dado que es una reacción exotérmica, el aumento de la temperatura origina que el equilibrio se desplace en el sentido en el que la reacción sea endotérmica, es decir hacia la producción de reactivos.

b) Si se disminuye la presión total por variación de volumen (en este caso aumentándolo), el sistema se desplazará en el sentido en que haya mayor número de moles de gas, para así aumentar dicha presión, en este caso lo hará también en el sentido de la producción de reactivos pues hay tres moles de gas de los mismos por dos de los productos.

c) El catalizador no modifica ninguna variable termodinámica del sistema ni, por tanto, el equilibrio establecido, pues en lo único que influye es en la velocidad del proceso.

d) El añadir oxígeno, hará que el sistema tienda a reducir la concentración de dicho gas, con lo que el sistema se desplazará en el sentido de la formación de productos.

Ejercicio 3.- Se dispone de 500 kg de mineral con una riqueza del 20 % de CuCO_3 . Se hace reaccionar este mineral con 100 litros de una disolución acuosa de ácido nítrico de densidad $1,39 \text{ g.cm}^{-3}$ y riqueza del 65 %, formándose $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Calcule:

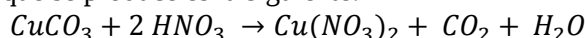
- La concentración molar del ácido nítrico. (hasta 0,5 puntos)
- ¿Qué reactivo queda sin reaccionar? (hasta 0,5 puntos)
- ¿Qué cantidad de nitrato de cobre (II), expresada en kg, se ha formado si el rendimiento del proceso es del 86 %? (hasta 1,0 puntos)

a) Para calcular la concentración molar de ácido nítrico necesitamos conocer el número de moles por unidad de volumen en litros. Si tomamos un litro, 1000 mL, de dicha disolución, a través de la densidad podemos conocer los gramos de la disolución correspondientes, y con la riqueza los gramos de ácido nítrico en la misma, por último a través de la masa molar del ácido nítrico sabremos las moles que hay en 1 L de la disolución:

$$1000 \text{ mL disolución} \times \frac{1,39 \text{ g disolución}}{1 \text{ mL disolución}} \times \frac{65 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g disolución}} \times \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63,01 \text{ g HNO}_3} = 14,34 \text{ mol HNO}_3$$

La molaridad será, por tanto, 14,34 M.

b) La reacción que se produce es la siguiente:



Tendremos que calcular las moles de cada uno de los reactivos y, teniendo en cuenta la relación estequiométrica, podemos deducir cuál de ellos queda sin reaccionar.

Para el carbonato de cobre (II) tendremos que utilizar la riqueza del mineral y la masa molar de dicho carbonato. Para el ácido nítrico como ya hemos calculado anteriormente la molaridad, a partir de los litros dados, el cálculo es inmediato.

$$500 \text{ 000 g mineral} \times \frac{20 \text{ g CuCO}_3}{100 \text{ g mineral}} \times \frac{1 \text{ mol CuCO}_3}{123,55 \text{ g CuCO}_3} = 809,39 \text{ mol CuCO}_3$$

$$100 \text{ L} \times \frac{14,34 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 1434 \text{ mol HNO}_3$$

Como la relación estequiométrica entre el carbonato de cobre (II) y el ácido nítrico es 1:2, necesitaríamos 717 mol de carbonato de cobre (II) para que reaccionara todo el ácido nítrico; como tenemos más, 809,39 mol, queda sin reaccionar el carbonato de cobre (II), en concreto: $809,39 \text{ mol} - 717 \text{ mol} = 92,39 \text{ mol}$.

c) Para calcular la cantidad de nitrato de cobre (II) que se obtiene, partiremos lógicamente del reactivo que está en defecto, el ácido nítrico, utilizando la relación estequiométrica con el nitrato de cobre (II) y el rendimiento que se nos indica, así como la masa molar de dicho nitrato para calcular los gramos que se obtienen, como se nos piden los kilogramos, utilizaremos el factor de conversión correspondiente:

$$1434 \text{ mol HNO}_3 \times \frac{1 \text{ mol Cu}(\text{NO}_3)_2}{2 \text{ mol HNO}_3} \times \frac{86 \text{ mol reales}}{100 \text{ mol teóricas}} \times \frac{187,56 \text{ g Cu}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Cu}(\text{NO}_3)_2} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = 115,65 \text{ kg Cu}(\text{NO}_3)_2$$

Ejercicio 4.- Se introducen 4 L de dióxido de carbono medidos a 720 mmHg y 30 °C en un recipiente de 5 L de capacidad que contiene nitrógeno en condiciones normales.

- a) ¿Cuál será la masa en gramos de dióxido de carbono introducida? (hasta 0,5 puntos)
- b) Calcule la presión final de la mezcla gaseosa cuando alcance una temperatura de 20 °C y la fracción molar de cada uno de los componentes en la misma. (hasta 1,5 puntos)

a) Dado que nos proporcionan el volumen, la presión y la temperatura del dióxido de carbono, podemos calcular el número de moles suponiendo un comportamiento de gas perfecto, y a través de la masa molar, calcular el número de gramos del mismo:

$$n_{CO_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{\frac{720 \text{ mmHg}}{760 \frac{\text{mmHg}}{\text{atm}}} \times 4 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} = 0,153 \text{ mol } CO_2 \times \frac{44,01 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2} = 6,73 \text{ g } CO_2$$

Dado que sabemos el número de moles de dióxido de carbono, conociendo el de nitrógeno, podríamos calcular la presión final de la mezcla, dado que sabemos su temperatura, 20 °C y el volumen, 5 L. Para el nitrógeno nos dicen que se encuentra en condiciones normales, es decir, presión de 1 atm y temperatura de 0 °C:

$$n_{N_2} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 5 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 273 \text{ K}} = 0,233 \text{ mol } N_2$$

Por tanto, la presión final será:

$$p = \frac{n_{\text{totales}} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{(0,223 + 0,153) \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 293 \text{ K}}{5 \text{ L}} = 1,81 \text{ atm}$$

La fracción molar es la relación entre las moles de un determinado compuesto y las moles totales de la mezcla, por tanto, en este caso tendremos los siguientes valores:

$$\chi_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{\text{totales}}} = \frac{0,153 \text{ mol}}{(0,153 + 0,223) \text{ mol}} = 0,593$$

$$\chi_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{\text{totales}}} = \frac{0,223 \text{ mol}}{(0,153 + 0,223) \text{ mol}} = 0,407$$

Ejercicio 5.- Se construye una pila galvánica con los siguientes electrodos a 25 °C:

- Una barra de hierro sumergida en una disolución 1 M de iones Fe^{2+} .
- Una barra de plata sumergida en una disolución 1 M de iones Ag^+ .

- a) Escriba las semirreacciones que tienen lugar en cada electrodo y la reacción iónica global. (hasta 1,0 puntos)
- b) ¿Qué electrodo actúa como ánodo? ¿Cuál es la especie oxidante? (hasta 0,5 puntos)
- c) En estas condiciones, calcule la fuerza electromotriz inicial de la pila. (hasta 0,5 puntos)

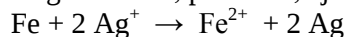
Datos: $E^\circ (Fe^{2+}/Fe) = -0,44$ voltios; $E^\circ (Ag^+/Ag) = +0,80$ voltios

a) Según los potenciales de reducción que se nos indican el catión plata se reducirá por tener un potencial mayor que el par hierro (II)/hierro, con lo cual las semirreacciones que tendrán lugar en cada electrodo serán las siguientes:

En el cátodo se produce la semirreacción de reducción: $Ag^+(aq) + 1 e^- \rightarrow Ag(s)$

En el ánodo se produce la semirreacción de oxidación: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2 e^-$

La reacción iónica global será, por tanto, ajustando los electrones perdidos y ganados:



b) En el ánodo se produce la oxidación, con lo que actuará como tal el electrodo de hierro. La especie oxidante es la que se reduce, por tanto, será el catión plata.

c) La fuerza electromotriz inicial de la pila corresponde a la diferencia entre los potenciales de reducción del cátodo menos el del ánodo, por tanto, será:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} = +0.80 \text{ V} - (0.44 \text{ V}) = +1.24 \text{ V}$$

JUNIO 2013

BLOQUE A

Ejercicio 1.- Responda a las siguientes cuestiones:

a) Escriba las estructuras de Lewis para las siguientes moléculas:



(Hasta 0,8 puntos)

b) ¿Qué geometría cabe esperar para cada una de ellas utilizando el modelo de repulsión entre pares de electrones de la capa de valencia?

(Hasta 0,8 puntos)

c) Nombre las moléculas del apartado a)

(Hasta 0,4 puntos)

a) Para poder escribir las estructuras de Lewis necesitamos saber el número de electrones de los diferentes átomos del nivel de valencia. Las estructuras electrónicas de dichos átomos son las siguientes:

H: 1s¹. Electrones en el nivel de valencia 1

C: 1s² 2s² 2p². Electrones en el nivel de valencia 4

N: 1s² 2s² 2p³. Electrones en el nivel de valencia 5

S: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁴. Electrones en el nivel de valencia 6

O: 1s² 2s² 2p⁴. Electrones en el nivel de valencia 6

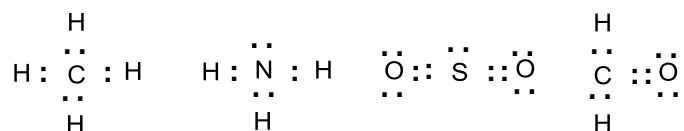
Por tanto, en el metano el carbono comparte un electrón con cada hidrógeno formando cuatro enlaces covalentes sencillos.

En el amoníaco, el nitrógeno formará tres enlaces sencillos compartiendo un electrón con cada átomo de hidrógeno, manteniendo un par de electrones sin compartir.

En el dióxido de azufre, cada oxígeno forma un doble enlace con el azufre compartiendo dos electrones y alcanzando el octeto en su nivel externo, manteniendo dos pares de electrones sin compartir. El azufre, por tanto, habrá compartido cuatro electrones, manteniendo un solo par de electrones sin compartir.

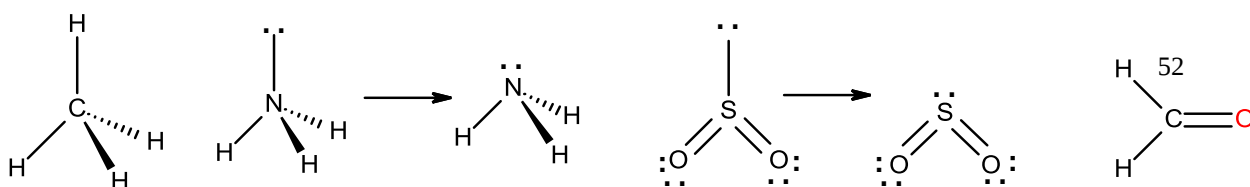
En el formaldehído, el carbono comparte los cuatro electrones del nivel externo, con cada hidrógeno comparte uno formando dos enlaces sencillos y compartiendo dos electrones con el oxígeno que aporta otros dos para formar un doble enlace y manteniendo dos pares de electrones sin compartir.

Las estructuras serán pues las siguientes:



b) El método de repulsión entre pares de electrones de la capa de valencia nos indica que los pares de electrones enlazantes y los libres que rodean al átomo central se orientan de tal modo que, al aproximarse al núcleo cuanto es posible, se alejan entre sí lo suficiente para que las repulsiones entre ellos sean mínimas. La orientación adoptada determina la geometría molecular. Según esto si el metano forma cuatro enlaces sencillos sin pares de electrones no compartidos en el carbono, dichos enlaces se distribuirán formando una estructura tetraédrica.

En el caso del amoníaco, con tres enlaces sencillos y un par de electrones sin compartir, la distribución inicial de esas cuatro direcciones sería tetraédrica, dando lugar a una estructura



piramidal trigonal al no tener que considerar la dirección ocupada por el par de electrones no enlazante.

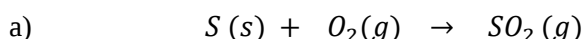
Para el dióxido de azufre tendríamos tres direcciones que disponer en el espacio, las dos de los dobles enlaces y la del par de electrones no enlazantes, lo cual nos proporcionaría una distribución plana, con las direcciones según los vértices de un triángulo equilátero. Al igual que en el caso anterior, al no considerar la dirección del par no enlazante, la estructura sería angular.

Por último para el formaldehído, tendríamos también tres direcciones que distribuir pero en este caso, las tres estarían ocupadas por enlaces (el doble enlace C=O, y los dos enlaces sencillos C-H), por lo que el formaldehído tendría una estructura plana triangular.

c) En el orden escrito, los nombres ya indicados serían metano, amoníaco, dióxido de azufre y formaldehído o metanal.

Ejercicio 2.- En la combustión de azufre se produce dióxido de azufre con un rendimiento del 80 %.

- a) Escriba la reacción ajustada. (Hasta 0,5 puntos)
- b) Si se desean quemar 300 g de azufre. ¿Qué volumen de dióxido de azufre se produce, medido en condiciones normales? (Hasta 0,8 puntos)
- c) Calcule los gramos de azufre que se precisan para obtener 5 g de dióxido de azufre. (Hasta 0,7 puntos)



b) El cálculo del volumen pedido se hace a través de la conversión de los 300 g de azufre en moles de azufre, a través de la relación estequiométrica correspondiente, en este caso 1:1, obtenemos las moles de dióxido de azufre que se obtendrían y calculamos el volumen correspondiente con la ecuación de los gases perfectos, empleando los valores de presión y temperatura correspondientes a las condiciones normales, 1 atm y 273 K.

$$300 \text{ g } S \times \frac{1 \text{ mol } S}{32 \text{ g } S} \times \frac{1 \text{ mol } SO_2}{1 \text{ mol } S} = 9,4 \text{ mol } SO_2$$

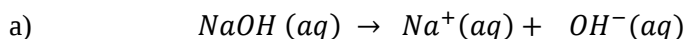
$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{9,4 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 273 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 210,4 \text{ L de } SO_2$$

c) Para obtener 5 g de dióxido de azufre necesitaríamos una masa de azufre que calculamos convirtiendo en moles la masa de dióxido de azufre, a través de la relación estequiométrica ya indicada calculamos las moles de azufre necesarias y con la masa molar del azufre, obtendríamos el dato pedido.

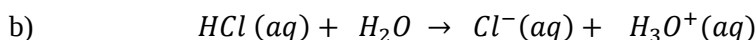
$$5 \text{ g } SO_2 \times \frac{1 \text{ mol } SO_2}{64 \text{ g } SO_2} \times \frac{1 \text{ mol } S}{1 \text{ mol } SO_2} \times \frac{32 \text{ g } S}{1 \text{ mol } S} = 2,5 \text{ g } S$$

Ejercicio 3.- Calcule la concentración de iones OH⁻ en las siguientes disoluciones acuosas:

- a) NaOH, 0,01 M. (Hasta 0,6 puntos)
- b) HCl, 0,002 M. (Hasta 0,7 puntos)
- c) HNO₃, cuyo pH es igual a 4. (Hasta 0,7 puntos)

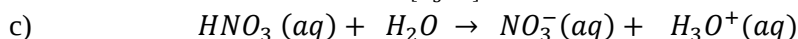


El hidróxido de sodio es una base fuerte por lo que se encuentra totalmente ionizado y como cada mol del mismo origina un mol de iones hidroxilo, la concentración de estos será también 0,01 M.



El ácido clorhídrico es también un ácido fuerte, por lo que está también totalmente ionizado y como cada mol produce un mol de cationes hidronio, la concentración de estos será 0,002 M. Con el producto iónico del agua, K_w , cuyo valor tomamos como $1 \cdot 10^{-14}$, podemos calcular por tanto la concentración de iones hidroxilo de la forma siguiente:

$$[OH^-] = \frac{K_h}{[H_3O^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{2 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-12} M$$



El ácido nítrico también es un ácido fuerte y por tanto la concentración de iones hidronio será igual a la concentración del ácido, pues por cada mol del mismo se produce un mol de cationes hidronio. Como el pH nos indican que es 4, la concentración de cationes hidronio será $1 \cdot 10^{-4}$, y como en el caso anterior obtenemos la concentración de iones hidroxilo a partir del producto iónico del agua.

$$[OH^-] = \frac{K_h}{[H_3O^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-4}} = 1 \cdot 10^{-10} M$$

Ejercicio 4.- Se pretende obtener etileno a partir de grafito e hidrógeno a 25 °C y a una atmósfera de presión, según la reacción: $2 C(\text{grafito}) + 2 H_2(g) \rightarrow C_2H_4(g)$

Calcule:

a) La entalpía de reacción en las condiciones estándar. ¿La reacción es exotérmica o endotérmica? (Hasta 0,8 puntos)

b) La variación de energía libre de Gibbs en las condiciones estándar. ¿Es espontánea la reacción en las condiciones dadas? (Hasta 1,2 puntos)

Datos: $\Delta H_f^\circ[C_2H_4(g)] = 52,5 \text{ kJ/mol}$

$S^\circ [C(\text{grafito})] = 5,7 \text{ J/K.mol}$; $S^\circ [H_2(g)] = 130,6 \text{ J/K.mol}$; $S^\circ [C_2H_4(g)] = 219,2 \text{ J/K.mol}$

a) La reacción que se nos da es la reacción de formación del etileno en condiciones estándar, cuyo valor de entalpía es el dato que se nos proporciona de 52,5 kJ/mol. Siendo un valor positivo la reacción es endotérmica.

b) La variación de energía libre de Gibbs viene dada por la siguiente expresión

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

Dado que ya conocemos la entalpía de la reacción sólo tendremos que calcular la variación de la entropía. Esta es el sumatorio de las entropías de los productos multiplicadas por sus correspondientes coeficientes estequiométricos menos el sumatorio de las entropías de los reactivos multiplicadas por sus coeficientes estequiométricos, es decir:

$$\Delta S^\circ = \sum n \cdot S_{\text{productos}}^\circ - \sum m \cdot S_{\text{reactivos}}^\circ = 219,2 \text{ J/K} \cdot \text{mol} - 2 \cdot 5,7 \text{ J/K} \cdot \text{mol} - 2 \cdot 130,6 \text{ J/K} \cdot \text{mol} = -53,4 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

Por tanto, la variación de energía libre de Gibbs resulta ser:

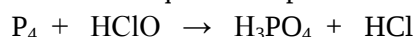
$$\Delta G^\circ = 52 \text{ 500 } \frac{\text{J}}{\text{mol}} + 298 \text{ K} \cdot 53,4 \text{ J/K} \cdot \text{mol} = 68413,2 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Una reacción es espontánea si esta magnitud tiene un valor negativo. Como en este caso es positivo la reacción no es espontánea.

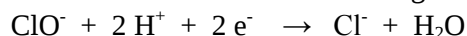
Ejercicio 5.- El ácido hipocloroso (HClO) reacciona con fósforo blanco (P_4) produciéndose ácido ortofosfórico (H_3PO_4) y ácido clorhídrico (HCl).

- a) Escriba las semirreacciones de oxidación y reducción. (Hasta 0,8 puntos)
b) Ajuste las reacciones iónica y molecular por el método del ion-electrón. (Hasta 1,2 puntos)

La reacción que se nos plantea es la siguiente:



- a) El elemento que se reduce es el cloro, elemento que pasa de tener un número de oxidación de +1 a -1, siendo la semirreacción de reducción la siguiente:

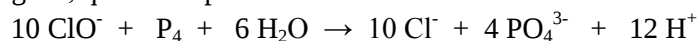


El elemento que se oxide es el fósforo que pasa de un número de oxidación de 0 a +5 y la semirreacción de oxidación correspondiente será:



Como el número de electrones ganados y perdidos tiene que ser el mismo, tenemos que multiplicar la semirreacción de reducción por 10. Si sumamos las dos semirreacciones quedará:
 $10 \text{ClO}^- + 20 \text{H}^+ + 20 \text{e}^- + \text{P}_4 + 16 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 10 \text{Cl}^- + 10 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{PO}_4^{3-} + 32 \text{H}^+ + 20 \text{e}^-$

Se eliminan los electrones y se simplifican las moléculas de agua y los cationes hidronio, aunque hay que mantener diez cationes hidronio tanto para el ácido hipocloroso y el cloruro de hidrógeno, quedando por tanto una ecuación iónica



Si recuperamos la ecuación molecular, hay que añadir esos diez cationes hidronio mencionados antes:

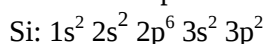
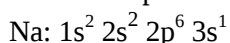
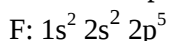
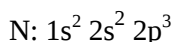


BLOQUE B

Ejercicio 1.- Dados los elementos: N, F, Na, Si, cuyos números másicos son 14, 19, 23 y 28, respectivamente:

- a) Escriba su configuración electrónica ordenada. (Hasta 0,8 puntos)
b) Indique el número de protones, neutrones y electrones de cada uno. (Hasta 0,4 puntos)
c) Ordénelos de menor a mayor electronegatividad, razonando la respuesta. (Hasta 0,4 puntos)
d) Ordénelos de menor a mayor radio atómico, razonando la respuesta. (Hasta 0,4 puntos)

a) Para saber la configuración electrónica, tenemos que tener en cuenta los números atómicos, número de protones, de dichos átomos que son 7, 9, 11 y 14 respectivamente. Siendo neutros, el número de electrones y protones es el mismo. La configuración electrónica se obtiene aplicando la regla de Moeller o de las diagonales, que nos proporciona el orden de menor a mayor energía de los orbitales, cumpliendo así el principio de construcción. Por tanto, quedan las siguientes estructuras electrónicas para dichos átomos:



b) Como ya hemos indicado el número atómico es el número de protones y si el átomo es neutro, coinciden el número de protones y electrones. El número másico es el número de protones y neutrones, con lo cual el de neutrones se obtiene restando del número másico el de protones. Queda, por tanto, el siguiente resultado:

átomo	Nº atómico	Nº másico	Nº protones	Nº electrones	Nº neutrones
N	7	14	7	7	7
F	9	19	9	9	10
Na	11	23	11	11	12
Si	14	28	14	14	14

b) La electronegatividad de un elemento se define como la tendencia relativa de sus átomos para atraer los electrones de otros átomos con los que están enlazados. Es una magnitud relacionada con la energía de ionización que mide la tendencia de un átomo a ceder electrones y la afinidad electrónica que mide la tendencia del átomo a aceptarlos. Teniendo en cuenta la variación de las mismas a lo largo del sistema periódico la electronegatividad aumenta a lo largo de un periodo y disminuye en un grupo a medida que en éste aumenta el número atómico. Por tanto, entre el sodio y el silicio que están en el mismo periodo pero el primero en el grupo 1 y el silicio en el 14, el silicio tendrá claramente una mayor electronegatividad. Igual ocurre entre el nitrógeno y el flúor, que se encuentran en los grupos 15 y 17, siendo además el flúor el átomo que tiene asignada una mayor electronegatividad. El nitrógeno a su vez, presenta una mayor electronegatividad que el carbono, elemento que encabeza el grupo del silicio y que presenta un mayor valor que este último. Por tanto, el orden inequívoco de menor a mayor electronegatividad es el siguiente:

$$E_{\text{Na}} < E_{\text{Si}} < E_{\text{N}} < E_{\text{F}}$$

c) A lo largo de un periodo aumenta la carga nuclear efectiva, dado que, de un elemento al siguiente, aumenta la carga nuclear al tener un protón más en el núcleo pero el apantallamiento del nuevo electrón es menor que la unidad. Además el nuevo electrón se encuentra en el mismo nivel cuántico principal por lo que la distancia al núcleo no aumenta. El efecto de estos dos hechos es que la atracción por parte del núcleo sobre el último electrón es mayor a medida que avanzamos a lo largo de un periodo y, por tanto, el radio es más pequeño. En un grupo, al aumentar el número atómico, nos encontramos con que la carga nuclear efectiva es la misma pues la diferencia entre un elemento y el siguiente es que tiene un nivel cuántico más completo pero la misma estructura electrónica del último nivel, por el hecho de tener un nivel cuántico más completo, además el último electrón se encuentra más alejado del núcleo, con la misma carga nuclear efectiva, teniendo por lo tanto, un radio mayor.

De la situación en el sistema periódico de los elementos cuestionados y como ya se indicó en la primera respuesta, el flúor tendrá un radio menor que el nitrógeno y el silicio tendrá un radio menor que el sodio, y siendo el del silicio mayor que el del carbono, elemento que precede al nitrógeno, el orden será el siguiente:

$$r_{\text{F}} < r_{\text{N}} < r_{\text{Si}} < r_{\text{Na}}$$

Ejercicio 2.- Se quieren preparar 250 mL de una disolución de ácido clorhídrico 0,2 M. Para ello se utiliza un reactivo de laboratorio donde en su etiqueta, entre otros datos, se encuentra los siguientes: Ácido clorhídrico 35 % en masa; 1 L $\approx$ 1,19 kg.

Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

a) ¿Qué volumen es necesario tomar del reactivo de laboratorio? (Hasta 1,5 puntos)

b) Describa cómo procedería para preparar la disolución pedida. (Hasta 0,5 puntos)

a) Para calcular el volumen que se nos pide, primero tenemos que saber el número de moles que vamos a tener en la disolución final, moles que tenemos que coger de la disolución que tenemos en el laboratorio:

$$0,250 \text{ L} \times 0,2 \text{ mol/L} = 0,05 \text{ mol}$$

en la disolución final y en el volumen que hemos de coger de la disolución inicial

A partir de ese número de moles, calculamos los gramos necesarios a través de la masa molar, aplicando la riqueza podemos calcular la masa de la disolución inicial necesaria y con la densidad de la misma, el volumen requerido:

$$0,05 \text{ mol HCl} \times \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \times \frac{100 \text{ g disolución}}{35 \text{ g HCl}} \times \frac{1 \text{ mL disolución}}{1,19 \text{ g disolución}} = 4,38 \text{ mL disolución inicial}$$

b) Para preparar la disolución pedida, tomaríamos estos 4,38 mL de la disolución inicial con una pipeta. Les verteríamos en un vaso de precipitados añadiendo agua destilada, unos 25 mL aproximadamente, agitando la disolución bien para homogeneizarla. Se vierte en un matraz aforado de 250 mL, lavando el vaso de precipitados con nuevas cantidades de agua destilada e incorporándolo al matraz aforado. Cuando se alcanza el cuello del matraz aforado, se procede con cuidado, enrasando la disolución gota a gota con un cuentagotas.

Ejercicio 3.- La constante de equilibrio, K_c , a 200 °C para la reacción $\text{PCl}_5(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$ es 0,015. En un recipiente cerrado de 10 L se introducen, a dicha temperatura, 5 moles de PCl_5 y 1 mol de PCl_3 . El sistema evoluciona hasta alcanzar el equilibrio a la misma temperatura. Calcule:

- a) Las concentraciones de cada especie en el equilibrio. (Hasta 1,2 puntos)
 b) El valor de K_p . (Hasta 0,4 puntos)
 c) La presión total en el equilibrio. (Hasta 0,4 puntos)

a) Dado que inicialmente falta un producto, el cociente de reacción sería cero, con lo que la reacción evolucionará obteniéndose una cierta cantidad de productos neta. Siendo x los moles de pentacloruro que reaccionan y teniendo en cuenta que el volumen es de 10 L, se puede plantear la siguiente tabla resumen:

	$\text{PCl}_5(g)$	$\rightleftharpoons$	$\text{PCl}_3(g)$	+	$\text{Cl}_2(g)$
Moles iniciales	5		1		0
Moles reaccionan	x		x		x
Moles equilibrio	$5 - x$		$1 + x$		x
Concentración equilibrio (mol/L)	$(5 - x)/10$		$(1 + x)/10$		$x/10$

La expresión de la constante de equilibrio será:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{1+x}{10} \cdot \frac{x}{10}}{\frac{5-x}{10}} = 0,015$$

Operando dicha expresión queda inicialmente:

$$0,015 = \frac{x + x^2}{50 - 10x}$$

Dando lugar a una ecuación de segundo grado: $0,75 - 0,15x = x + x^2$, que reordenada quedaría:

$$x^2 + 1,15x - 0,75 = 0$$

cuyas soluciones serían:

$$x = \frac{-1,15 \pm \sqrt{1,15^2 + 4 \cdot 0,75}}{2} =$$

0,46 (la solución negativa, -1,61, no tiene sentido en este caso).

Siendo x, tal como habíamos indicado, los moles que reaccionan de pentacloruro de fósforo, las concentraciones de cada especie en el equilibrio, cuya expresión han aparecido ya antes en la ecuación de la constante de equilibrio serían:

$$[PCl_5] = \frac{5-x}{10\text{ L}} = \frac{5-0,46\text{ mol}}{10\text{ L}} = 0,454\text{ mol/L}$$

$$[PCl_3] = \frac{1+x}{10\text{ L}} = \frac{1+0,46\text{ mol}}{10\text{ L}} = 0,146\text{ mol/L}$$

$$[Cl_2] = \frac{x}{10\text{ L}} = \frac{0,46\text{ mol}}{10\text{ L}} = 0,046\text{ mol/L}$$

b) K_p está relacionado con K_c a través de la siguiente ecuación:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

Donde Δn es la diferencia entre las moles de gases de los productos y de los reactivos en la ecuación ajustada, que en este caso resulta ser:

$$\Delta n = 1 + 1 - 1 = 1$$

Con lo cual obtendríamos un valor, a la temperatura dada de:

$$K_p = 0,015 \cdot 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 473\text{ K} = 0,582$$

c) Para calcular la presión total en el equilibrio, calculamos previamente el número total de moles en el equilibrio, valor que podemos obtener a partir del valor de x calculado antes:

$$n_T = n_{PCl_5} + n_{PCl_3} + n_{Cl_2} = 5\text{ mol} - x + 1\text{ mol} + x + x = 6\text{ mol} + x = 6\text{ mol} + 0,46\text{ mol} = 6,46\text{ mol}$$

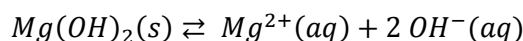
Aplicando la ecuación de los gases perfectos, despejada la presión, obtendríamos la presión total en el equilibrio a partir del número de moles totales calculado:

$$p_T = \frac{nRT}{V} = \frac{6,46\text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 473\text{ K}}{10\text{ L}} = 25,1\text{ atm}$$

Ejercicio 4.- La constante del producto de solubilidad del hidróxido de magnesio $Mg(OH)_2$ es $K_s = 1,5 \cdot 10^{-11}$. Calcule:

- La solubilidad del hidróxido de magnesio. (Hasta 0,8 puntos)
- El pH de una disolución saturada de $Mg(OH)_2$. (Hasta 0,6 puntos)
- La concentración máxima de Mg^{2+} en una disolución de $Mg(OH)_2$, si el pH es igual a 9. (Hasta 0,6 puntos)

a) El equilibrio entre el hidróxido de magnesio y sus iones disociados en disolución sería el siguiente:



Siendo s la solubilidad molar del hidróxido de magnesio, es decir el número de moles de dicho compuesto que se disuelven a una temperatura dada y teniendo en cuenta que cada mol del mismo disuelto, se ioniza y da lugar, por tanto, a un mol del catión magnesio y dos moles del anión hidroxilo y que la constante de este equilibrio, el producto de solubilidad, viene dada por la expresión:

$$K_s = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2$$

Tendremos: $K_s = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$

Por tanto, la solubilidad molar s será:

$$s = \sqrt[3]{\frac{1,5 \cdot 10^{-11}}{4}} = 1,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

b) Una disolución saturada de hidróxido de magnesio, tendrá disueltos un número de moles igual a su solubilidad, pues ésta es precisamente la máxima concentración de una sal a una temperatura dada, por tanto, tal como hemos puesto en la expresión anterior la concentración de iones hidroxilo será:

$$[OH^-] = 2s = 2 \cdot 1,55 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 3,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Y la concentración de cationes hidrógeno, a partir del producto iónico del agua, K_w :

$$[H_3O^+] = \frac{K_h}{[OH^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{3,11 \cdot 10^{-4}} = 3,22 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

Y el pH será:

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(3,22 \cdot 10^{-11}) = 10,5$$

c) En este caso, se nos plantea el caso contrario, a partir de un pH dado podemos calcular la concentración de cationes hidrógeno y, en consecuencia, la concentración de aniones hidroxilo. Si el pH es igual a 9, la concentración de cationes hidrógeno viene dada por:

$$[H_3O^+] = 10^{-9}$$

$$[OH^-] = \frac{K_h}{[H_3O^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-9}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Despejando del producto de solubilidad la concentración de cationes magnesio y teniendo en cuenta este último valor obtenido quedaría:

$$[Mg^{2+}] = \frac{K_s}{[OH^-]^2} = \frac{1,5 \cdot 10^{-11}}{(1 \cdot 10^{-5})^2} = 0,15 \text{ mol/L}$$

que sería la máxima concentración posible.

Ejercicio 5.- Una pila Daniell está formada por un electrodo de cinc sumergido en una solución de sulfato de cinc y un electrodo de cobre introducido en una solución de sulfato de cobre(II). Los dos electrodos están unidos por un conductor externo.

a) Dibuje el esquema de la pila, incorporando el elemento que falta para cerrar el circuito, explicando qué función realiza. Escriba las reacciones de oxidación y reducción y en qué electrodo se producen. (Hasta 1,5 puntos)

b) Calcule la fuerza electromotriz estándar de la pila.

Datos: $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = +0,34 \text{ V}$

(Hasta 0,5 puntos)

a) El elemento que falta es el puente salino que está conectado a las dos disoluciones y cuya función es neutralizar la variación de carga de dichas disoluciones al ganar cationes en el ánodo consecuencia de la oxidación del metal o perderles en el caso del cátodo en que se reduce un catión pasando a metal sin carga.

En este caso se produce la oxidación del cinc cuyo potencial de reducción es menor que el del cobre y se reduce el catión cobre a cobre metálico. Las reacciones en concreto son las siguientes:

Reacción de oxidación: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$. Se produce en el ánodo.

Reacción de reducción: $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$. Se produce en el cátodo.

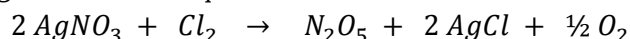
b) La fuerza electromotriz de la pila viene dada por la expresión:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} = + 0,34 \text{ V} - (- 0,76 \text{ V}) = + 1,10 \text{ V}$$

SEPTIEMBRE 2013

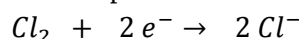
BLOQUE A

Ejercicio 1.- Dada la siguiente reacción química:



- Diga qué reactivo es el oxidante y plantee la semirreacción de reducción. (Hasta 0,6 puntos)
- Calcule los moles de N_2O_5 que se obtienen a partir de 20 g de AgNO_3 . (Hasta 0,7 puntos)
- Calcule el volumen de oxígeno que se obtiene al hacer la reacción del apartado b, medido a 20°C y 620 mmHg. (Hasta 0,7 puntos)

a. Los elementos presentan un número de oxidación cero, como es el caso del reactivo cloro. El cloruro de plata presenta un cloro con número de oxidación -1, es decir, que el cloro ha ganado un electrón, se ha reducido siendo por tanto el agente oxidante. La semirreacción de reducción, en su forma iónica, vendrá dada por:



b. Para realizar este cálculo, procederemos a calcular las moles de nitrato de plata, a través de su masa molar, 169,9 g/mol, y estableceremos la relación estequiométrica entre este compuesto y el óxido de nitrógeno (V), 2:1.

$$20 \text{ g AgNO}_3 \times \frac{1 \text{ mol AgNO}_3}{169,9 \text{ g AgNO}_3} \times \frac{1 \text{ mol N}_2\text{O}_5}{2 \text{ mol AgNO}_3} = 0,059 \text{ mol N}_2\text{O}_5$$

c. Para este nuevo cálculo se calculan igual que antes, las moles de nitrato de plata que se utilizan, se establece luego la relación estequiométrica entre esta sustancia y el oxígeno (2:1/2), obteniendo las moles de oxígeno que se producen, el volumen se calcula con la ecuación de los gases perfectos para las condiciones que se nos indican.

$$20 \text{ g AgNO}_3 \times \frac{1 \text{ mol AgNO}_3}{169,9 \text{ g AgNO}_3} \times \frac{\frac{1}{2} \text{ mol O}_2}{2 \text{ mol AgNO}_3} = 0,029 \text{ mol O}_2$$

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{\text{mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 293 \text{ K}}{\frac{620 \text{ mmHg}}{760 \frac{\text{mmHg}}{\text{atm}}}} = 0,87 \text{ L O}_2$$

Ejercicio 2.- Explique razonadamente las siguientes cuestiones:

- Se sabe que la reacción $\text{A(s)} \rightarrow \text{B(s)} + \text{C(g)}$ es espontánea. Si en esta reacción ΔS es positivo, ¿podemos deducir que ΔH debe ser negativo? (Hasta 0,7 puntos)
- ¿Puede ser espontánea una reacción endotérmica? ¿Qué condiciones deben cumplirse para ello? (Hasta 0,7 puntos)
- Una determinada reacción es exotérmica y espontánea si se realiza a 25°C y presión atmosférica. ¿Qué puede decir (magnitud o signo) acerca de los valores de ΔH y ΔG ? (Hasta 0,6 puntos)

a. En primer lugar tenemos que tener en cuenta la relación entre las magnitudes planteadas; la energía libre de Gibbs equivale a:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

Que sea espontánea la reacción implica que la variación de energía libre de Gibbs es negativa, si además la variación de entropía es positiva, no podemos deducir que la variación de entalpía sea negativa, pues será el resultado de la suma de un término positiva ($T \cdot \Delta S^\circ$) y otro negativo (ΔG°). Sólo será negativa la variación de entalpía cuando se cumpla que:

$$|\Delta G^\circ| > |T \cdot \Delta S^\circ|$$

b. Igual que antes, si es espontánea una reacción implica que la variación de la energía libre de Gibbs es negativa, si es endotérmica además, se cumplirá que la variación de entalpía es positiva. Dada la reacción entre las magnitudes que aparece al comienzo del apartado anterior, una reacción endotérmica sí puede ser espontánea; sólo hace falta que se cumpla:

$$|\Delta H^\circ| < |T \cdot \Delta S^\circ|$$

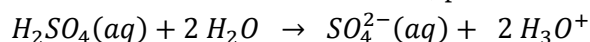
Lo que ocurre es que los valores de las variaciones de entropía suelen ser bastante menores que los de entalpía, de hecho éstos suelen venir expresadas en kJ/mol, mientras que los entropía vienen en J/mol.K, por lo que para que se cumpla la expresión anterior, en la mayoría de los casos, suelen ser necesarias temperaturas altas.

c. Si es exotérmica, la variación de entalpía es negativa; si espontánea la variación de energía libre de Gibbs es también negativa. La magnitud de ambas, en general, va a ser similar, pues como ya se ha indicado antes, las variaciones de entropía suelen ser pequeñas, se miden en J/mol.K, respecto a las variaciones de entalpía, medidas en kJ/mol, y además la temperatura tampoco es alta, 25 °C.

Ejercicio 3.- Se dispone de dos frascos, sin etiquetar, con disoluciones 0,1 M de ácido sulfúrico y 0,1 M de ácido acético. Se mide su acidez, resultando que el frasco A tiene pH = 2,9, y el frasco B, pH = 0,7.

- a. Explique qué frasco corresponde a cada uno de los ácidos. (Hasta 0,6 puntos)
b. Calcule la constante de acidez del ácido acético. (Hasta 0,7 puntos)
c. Se toman 50 mL del frasco de ácido acético y se diluyen en un matraz aforado hasta 100 mL añadiendo agua. Calcule el pH de la disolución resultante. (Hasta 0,7 puntos)

a. Para determinar qué frasco corresponde a cada uno de los ácidos, calcularemos el pH de esas disoluciones. El ácido sulfúrico se suele considerar un ácido fuerte en sus dos ionizaciones, sobre todo si está diluido como en este caso, proceso dado por la siguiente expresión:

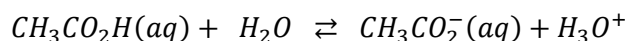


Por tanto, cada mol de ácido sulfúrico da lugar a dos moles de catión hidronio, por lo que la concentración de éstos será 0,2 M, dado que el ácido sulfúrico era 0,1 M.

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 0,2 = 0,7$$

Por tanto, el frasco B será el de ácido sulfúrico.

b. A partir del pH de la disolución de ácido acético que nos dan (2,9) y teniendo en cuenta que es un ácido débil, su equilibrio de disociación será el siguiente:



Para el pH dado la concentración de catión hidronio será la siguiente:

$$[H_3O^+] = 10^{-2,9} = 1,26 \cdot 10^{-3} M$$

La constante de acidez viene definida por la siguiente expresión, en la que si tenemos en cuenta que por cada mol de ácido disociado se obtiene un mol de acetato y otra de catión hidronio, las concentraciones de estos dos serán iguales, es decir $1,26 \cdot 10^{-3} M$ y de ácido acético quedarán sin disociar la concentración inicial menos las moles disociadas:

$$K_a = \frac{[CH_3CO_2^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3CO_2H]} = \frac{1,26 \cdot 10^{-3} M \cdot 1,26 \cdot 10^{-3} M}{0,1 - 1,26 \cdot 10^{-3} M} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

c. Si tomamos 50 mL del ácido acético que tenemos y diluimos con agua hasta 100 mL, tendremos las mismas moles de ácido acético en el doble de volumen, con lo que la concentración será la mitad, es decir, 0,05 M. Con la misma expresión y razonamiento de antes, si llamamos x a los moles por litro que se disocian de ácido acético y, por tanto, serán también los moles por litro que aparecen de ion acetato y de catión hidronio, tendríamos:

$$K_a = \frac{[CH_3CO_2^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3CO_2H]} = \frac{x \cdot x}{0,05 - x} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

$$x^2 = 1,6 \cdot 10^{-5} (0,05 - x) = 8 \cdot 10^{-7} - 1,6 \cdot 10^{-5} x$$

$$x^2 + 1,6 \cdot 10^{-5} x - 8 \cdot 10^{-7} = 0$$

$$x = \frac{-1,6 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(1,6 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 8 \cdot 10^{-7}}}{2} = \frac{-1,6 \cdot 10^{-5} \pm 1,79 \cdot 10^{-3}}{2} = 8,86 \cdot 10^{-4} M$$

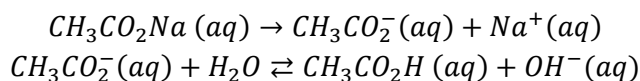
Como x eran los moles disociados y los moles de catión hidronio que aparecían, el pH será:

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(8,86 \cdot 10^{-4}) = 3,05$$

Ejercicio 4.- Si se quiere impedir la hidrólisis que puede ocurrir después de disolver acetato sódico en agua, ¿cuál de los siguientes métodos será más eficaz? Razone todas las respuestas.

- a. Añadir ácido acético a la disolución. (Hasta 0,5 puntos)
- b. Añadir NaCl a la disolución. (Hasta 0,5 puntos)
- c. Añadir HCl a la disolución. (Hasta 0,5 puntos)
- d. Ninguno, no es posible impedirla. (Hasta 0,5 puntos)

Al disolver acetato de sodio en agua, la sal se disocia y se producirá el equilibrio de hidrólisis del acetato, pues es un anión que proviene de un ácido débil. El catión sodio no la producirá al provenir de una base fuerte.



El añadir cloruro de sodio no modifica el equilibrio de hidrólisis, pues no presenta iones comunes, ni los iones procedentes de su disociación provocan hidrólisis. En los casos a y c, lo

que se añade es un ácido, la diferencia es que en el caso a se trata de un ácido débil y en el c, de un ácido fuerte, totalmente ionizado, reaccionando los aniones hidroxilo producto de la hidrólisis del acetato con los cationes hidronio procedentes del ácido clorhídrico y si es suficiente la cantidad de ácido, al final tendríamos todo el acetato convertido en ácido acético, en medio ácido. Es decir, no se ha evitado la hidrólisis. En el caso de añadir ácido acético, el efecto es similar, si añadimos una pequeña cantidad, podíamos razonar que la presencia de ácido acético, sustancia común al equilibrio de hidrólisis, el equilibrio se desplazaría hacia la izquierda, al aumentar la cantidad de ácido acético, tendríamos una disolución tampón, que en cantidades equimoleculares, tendríamos un pH alrededor de 4,7. Si se sigue aumentando la cantidad de ácido acético, el pH irá disminuyendo, al disminuir la relación entre el acetato y el ácido acético.

Si entendemos por impedir la reacción de hidrólisis el que al final tuviéramos acetato básicamente, tendríamos que añadir un hidróxido alcalino, que aunque teóricamente siempre tuviéramos un equilibrio, prácticamente con una cantidad suficiente del hidróxido alcalino, el acetato prácticamente no habría producido la hidrólisis.

Ejercicio 5.- a. Nombre los siguientes compuestos:

$\text{CH}_3\text{-COOH}$; $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3$; $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$; $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$
(Hasta 1,0 puntos)

Ácido etanoico o acético; acetate de etilo; propilamina; 2-butenos; propanal.

b. Formule los siguientes compuestos:

Fenilamina; Ácido metanoico; 1-Butanol; Butanal; Propino (Hasta 1,0 puntos)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$; HCOOH ; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$; $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$

BLOQUE B

Ejercicio 1.- Dados los siguientes compuestos: CCl_4 , H_2O y H_2S .

a. Escriba las estructuras de Lewis y prediga la geometría molecular. (Hasta 0,9 puntos)

b. Ordénelos por orden creciente de su momento dipolar. (Hasta 0,6 puntos)

c. Explique la hibridación del átomo de O en el H_2O . (Hasta 0,5 puntos)

a. Para poder escribir las estructuras de Lewis necesitamos saber el número de electrones de los diferentes átomos del nivel de valencia. Las estructuras electrónicas de dichos átomos son las siguientes:

H: $1s^1$. Electrones en el nivel de valencia 1

C: $1s^2 2s^2 2p^2$. Electrones en el nivel de valencia 4

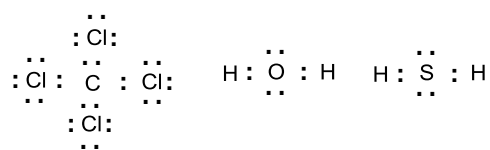
Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Electrones en el nivel de valencia 7

S: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Electrones en el nivel de valencia 6

O: $1s^2 2s^2 2p^4$. Electrones en el nivel de valencia 6

Por tanto, en el tetracloruro de carbono el carbono comparte un electrón con cada cloro formando cuatro enlaces covalentes sencillos.

En el agua, el oxígeno formará dos enlaces sencillos compartiendo un electrón con cada átomo de hidrógeno,

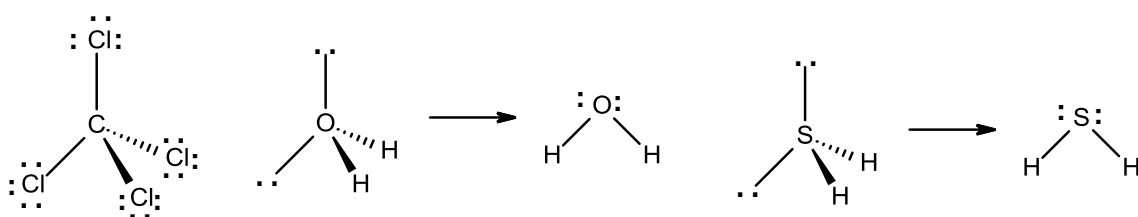


manteniendo dos pares de electrones sin compartir.

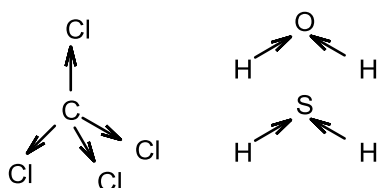
En el sulfuro de hidrógeno, el azufre formará dos enlaces sencillos compartiendo un electrón con cada átomo de hidrógeno, manteniendo dos pares de electrones sin compartir.

El método de repulsión entre pares de electrones de la capa de valencia nos indica que los pares de electrones enlazantes y los libres que rodean al átomo central se orientan de tal modo que, al aproximarse al núcleo cuanto es posible, se alejan entre sí lo suficiente para que las repulsiones entre ellos sean mínimas. La orientación adoptada determina la geometría molecular. Según esto si el tetracloruro de carbono forma cuatro enlaces sencillos sin pares de electrones no compartidos en el carbono, dichos enlaces se distribuirán formando una estructura tetraédrica.

En los casos del agua y del sulfuro de hidrógeno, con dos enlaces sencillos y dos pares de electrones sin compartir, la distribución inicial de esas cuatro direcciones sería tetraédrica, dando lugar a una estructura angular al no tener que considerar las dos direcciones ocupadas por los pares de electrones no enlazantes.



b. Los enlaces C-Cl son polares pues presentan distinta electronegatividad, siendo mayor la del cloro, por tanto, el momento dipolar será un vector dirigido hacia el cloro. Como los cuatro



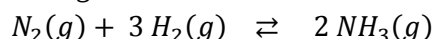
enlaces son iguales y se dirigen hacia los vértices de un tetraedro, los momentos dipolares se anulan y la molécula es apolar.

En el caso del agua y del sulfuro de hidrógeno, los enlaces son también polares con los momentos dipolares dirigidos hacia el oxígeno y el azufre, y siendo la estructura angular, el momento dipolar total no se anula. Como el oxígeno es más electronegativo que el azufre, el momento dipolar del enlace O-H será mayor y el momento dipolar total del agua será mayor que el del sulfuro de hidrógeno. Por tanto, el orden creciente del momento dipolar de la molécula será:

Tetracloruro de carbono < sulfuro de hidrógeno < agua

c. Ya hemos visto antes la estructura electrónica del oxígeno con seis electrones del nivel de valencia. Los tres orbitales p con el orbital s, se hibridan dando lugar a cuatro orbitales híbridos sp^3 , dirigidos hacia los vértices de un tetraedro, dos ocupados por un par de electrones no enlazantes y dos con un electrón que forman un enlace covalente con cada uno de los hidrógenos, dando lugar a la estructura angular.

Ejercicio 2.- En un matraz vacío se introducen igual número de moles de H_2 y N_2 , que reaccionan según la ecuación:



Justifique si, una vez alcanzado el equilibrio, las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

a. Hay doble número de moles de amoníaco de los que había inicialmente de N_2 . (Hasta 0,7 puntos)

- b. La presión parcial de nitrógeno será mayor que la presión parcial de hidrógeno. (Hasta 0,7 puntos)
- c. La presión total será igual a la presión de amoníaco elevada al cuadrado. (Hasta 0,6 puntos)

a. Falsa pues eso solo sería así si todas las moléculas de nitrógeno reaccionaran y según la relación estequiométrica efectivamente darían el doble número de moléculas de amoníaco, como no reaccionan todas, alcanzándose el equilibrio, el número de moléculas de amoníaco sí será el doble de las moléculas de nitrógeno pero sólo de las que han reaccionado.

b. Las moles de nitrógeno e hidrógeno iniciales son iguales, como la relación estequiométrica es 1:3, en el equilibrio habrá un número mayor de moléculas de nitrógeno que de hidrógeno, por lo que la presión parcial de nitrógeno efectivamente será mayor que la de hidrógeno.

c. La presión total es igual a la suma de las presiones parciales de las distintas sustancias del sistema. Si llamamos p a la presión inicial del nitrógeno, que dado que hay el mismo número de moles de hidrógeno, la presión inicial de hidrógeno será también p , y la presión total inicial $2p$. Si llamamos x a la disminución de presión del nitrógeno por el progreso de la reacción cuando se ha alcanzado el equilibrio, y dado que las presiones son proporcionales al número de moles a igualdad de las otras variables, la disminución de presión de hidrógeno será $3x$, produciéndose un aumento de la presión del amoníaco de $2x$. Con lo que la presión total en el equilibrio será $p-x+p-3x+2x = 2p-2x$. Evidentemente es falsa la propuesta planteada, pues $2x$ es justo la presión de amoníaco en el equilibrio.

Ejercicio 3.- Dada la reacción del carburo cálcico con agua:



- a. Calcule su variación de entalpía estándar. (Hasta 1,0 puntos)
- b. ¿Qué calor se desprende en la combustión de 100 dm^3 de acetileno, C_2H_2 , medidos a 25°C y 1 atm ? (Hasta 1,0 puntos)
- Datos: Entalpías de formación en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: $\text{CaC}_2(s) = -59,0$; $\text{CO}_2(g) = -393,5$; $\text{H}_2\text{O}(l) = -285,8$; $\text{Ca}(\text{OH})_2(s) = -986,0$; $\text{C}_2\text{H}_2(g) = 227,0$.

a. La entalpía de una reacción se puede calcular a partir de las entalpías estándar de formación de las sustancias que intervienen en ella a partir de la siguiente expresión:

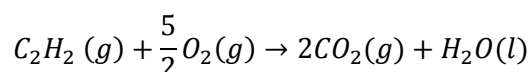
$$\Delta H^\circ = \sum m \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum n \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}$$

Siendo m y n los correspondientes coeficientes estequiométricos. Por tanto, tendremos:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= -968,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 227,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 2 \times 285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 59,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -110,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Es una reacción exotérmica con desprendimiento de energía.

b. Para calcular lo que se nos pregunta debemos calcular antes la entalpía de combustión estándar del acetileno, definida como la combustión de 1 mol del compuesto dado en condiciones estándar para dar los productos también en condiciones estándar:



Aplicando la misma expresión que antes y teniendo en cuenta que la entalpía de los elementos en su estado estándar es cero, quedaría:

$$\Delta H^\circ = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \times 393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 227,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1299,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tenemos que calcular el número de moles que hay en los $100 \text{ dm}^3 = 100 \text{ L}$ que nos indican, con la expresión de los gases perfectos:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 100 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}} = 4,09 \text{ mol}$$

Teniendo en cuenta el calor de combustión molar podemos calcular la energía desprendida por los 100 L:

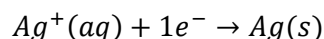
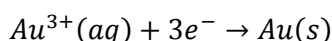
$$4,09 \text{ mol} \times \frac{-1299,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} = -5316,18 \text{ kJ}$$

Ejercicio 4.- Se dispone de dos baños electrolíticos independientes, uno con una disolución de iones Au^{3+} y otro con una disolución de iones Ag^+ .

a. Indique las reacciones que ocurren si se hace pasar una corriente eléctrica por dichos baños.
(Hasta 1,0 puntos)

b. Calcule los moles de oro y de plata que se depositarán si se pasa, por cada baño, una corriente de 5 amperios durante 193 minutos.
(Hasta 1,0 puntos)

a. Las reacciones que tienen lugar son las reducciones en el cátodo de los cationes a los elementos correspondientes:



b. La cantidad de carga eléctrica que pasa por cada baño será:

$$Q = I \cdot t = 5 \text{ A} \cdot 193 \text{ min} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} = 57900 \text{ C}$$

Teniendo en cuenta la constante de Faraday y el número de electrones intercambiados en cada proceso nos quedaría:

$$\begin{aligned} \text{Para el oro tendríamos: } 57900 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mol e}^-}{96500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol Au}}{3 \text{ mol e}^-} \\ = 0,2 \text{ mol Au (s) se depositarían} \end{aligned}$$

$$\text{Para la plata: } 57900 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mol e}^-}{96500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol Ag}}{1 \text{ mol e}^-} = 0,6 \text{ mol Ag (s) se depositarían}$$

Ejercicio 5.- Conteste a las siguientes cuestiones:

a. Calcule los gramos de sulfato de sodio, Na_2SO_4 , que se necesitan para preparar 100 mL de una disolución 0,01 M. Indique el material que utilizaría y describa las operaciones a realizar en el laboratorio para preparar dicha disolución.
(Hasta 1,0 puntos)

b. Justifique si se producirá precipitado cuando se mezclan 80 cm³ de una disolución 0,01 M de sulfato de sodio, Na₂SO₄, con 120 cm³ de otra disolución 0,02 M de nitrato de bario, Ba(NO₃)₂. Suponga que los volúmenes son aditivos. (Hasta 1,0 puntos)

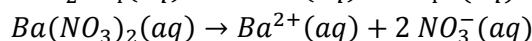
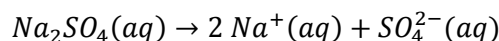
Datos: K_{ps} BaSO₄ = 1,1·10⁻¹⁰

a. Teniendo en cuenta que la masa molar del sulfato de sodio es de 142 g/mol, el número de gramos que harían falta se calcularía de la manera siguiente:

$$100 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{0,01 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \times \frac{142 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,142 \text{ g de sulfato de sodio}$$

Cogeríamos un vidrio de reloj, le colocaríamos en la balanza electrónica, pulsaríamos la tecla de tara para dejar a cero la lectura y añadiríamos la cantidad calculada de sulfato de sodio. Lo trasvasaríamos a un vaso de precipitados, lavando el vidrio de reloj con agua destilada y añadiendo la cantidad de ésta suficiente para disolverlo. Pasaríamos la disolución a un matraz aforado de 100 mL, añadiendo cantidades pequeñas de agua y homogeneizando la disolución, hasta que quedara poco para llegar al enrase, momento en el cual con la ayuda de un gotero, enrasaríamos la disolución, obteniendo la concentración deseada.

b. Tenemos que calcular si el cociente de reacción del equilibrio de disociación de la sal es superior o inferior al producto de solubilidad de la misma. Para ello tenemos que calcular las concentraciones de los iones Ba²⁺ y SO₄²⁻, suponiendo que las sales que les proporcionan están totalmente disociadas:



Por tanto, y teniendo en cuenta la estequiometría de estos procesos, nos quedaría para el anión sulfato:

$$80 \text{ cm}^3 \times \frac{1 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \times \frac{1 \text{ L}}{1 \text{ dm}^3} \times \frac{0,01 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol SO}_4^{2-}}{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol SO}_4^{2-}$$

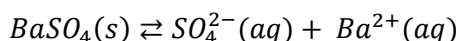
y su concentración una vez mezclado: $M = \frac{8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{0,2 \text{ L}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M de SO}_4^{2-}$

Y para el catión bario:

$$120 \text{ cm}^3 \times \frac{1 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \times \frac{1 \text{ L}}{1 \text{ dm}^3} \times \frac{0,02 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol Ba}^{2+}}{1 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol Ba}^{2+}$$

Y su concentración una vez mezclado: $M = \frac{2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,2 \text{ L}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ M de Ba}^{2+}$

Por tanto, teniendo en cuenta el equilibrio del proceso que define el producto de solubilidad del sulfato de bario:



Tendríamos que el cociente correspondería a la expresión:

$$Q_c = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ M} \times 4 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 4,8 \cdot 10^{-5}$$

Dado que este valor resulta ser mayor que el producto de solubilidad del sulfato de bario (1,1·10⁻¹⁰), se producirá la precipitación del sulfato de bario hasta que se igualen el valor de Q_c con dicho producto de solubilidad.

JUNIO 2014

BLOQUE A

Ejercicio 1.- Responda las siguientes cuestiones:

a. Defina afinidad electrónica de un elemento.

(Hasta 0,8 puntos)

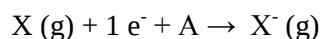
b. ¿Cómo varía en el sistema periódico? Razónelo.

(Hasta 0,6 puntos)

c. Explique si podemos esperar, en función del tipo de enlace químico que existe entre sus partículas, que el flúor (F₂), el fluoruro de calcio (Ca F₂) y el calcio (Ca), sean solubles en agua.

(Hasta 0,6 puntos)

a. La afinidad electrónica, A, es la energía intercambiada en el proceso por el que un átomo neutro X, en estado gaseoso y en su estado electrónico fundamental, recibe un electrón y se transforma en un ion mononegativo X⁻, también en estado gaseoso y en su estado electrónico fundamental.



Este proceso puede ser endotérmico o exotérmico, esto en la mayoría de los casos.

b. A lo largo de un periodo, el valor de la afinidad electrónica, en valor absoluto tiende a aumentar, siendo el valor más alto en el caso de los halógenos, en los que el proceso es más exotérmico, siendo los elementos que tienen más tendencia a captar un electrón. Para los gases nobles es un proceso ligeramente endotérmico, por lo que en la gráfica se sitúan en la parte más alta del pico. Los alcalinotérreos, presentan una anomalía por su parcial estabilidad de orbital completo, estructura electrónica que cuesta perder, y también sufren un proceso endotérmico pero con menor absorción de energía. Los nitrogenoideos también tienen una anomalía pues les cuesta perder su estructura de orbitales p semicupados, y tienen tendencia a ser menos exotérmicos o incluso endotérmicos en algunos casos.

c. El flúor (F₂) es un compuesto covalente apolar, pues está formado por dos átomos iguales, con siete electrones en el nivel más externo y la misma electronegatividad, por tanto, no se disolverá en el agua, que si bien es también un compuesto covalente presenta unos enlaces muy polarizados, con sus moléculas unidas por puentes de hidrógeno. En cambio, el fluoruro de calcio, está formado por el flúor y un metal, el calcio, con sólo dos electrones en el nivel más externo, con una energía de ionización baja, es decir, pierde los electrones muy fácilmente, teniendo en cambio el flúor una gran tendencia a captar un electrón para completar su estructura electrónica con ocho electrones, teniendo una afinidad electrónica con un valor muy negativo lo que indica un proceso muy exotérmico y muy favorable. El calcio es un metal, con una estructura tridimensional formado por una red con los átomos de calcio como cationes y los electrones en común compartidos entre todos los átomos de calcio. Por tanto, no se disolverá en agua en principio, lo que ocurre es que sí reacciona con ella, produciendo hidrógeno e hidróxido de calcio.

Ejercicio 2.- En la etiqueta de una botella de H₂SO₄ figura una densidad de 1,84 g/cm³ y una pureza del 96,0%. Calcule:

a. La molaridad y la fracción molar de H₂SO₄ en la disolución.

(Hasta 1,0 puntos)

b. El volumen de NaOH 2,0 M necesario para neutralizar 10 cm³ de ese ácido. (Hasta 1,0 puntos)

a. Suponiendo que tenemos un dm³ de ácido sulfúrico de esas características, a partir de su densidad calcularemos su masa y con la pureza los gramos de ácido sulfúrico puro que habría; a través de su masa molar, calculada a partir de la masa molecular (A_r = 32,06 u + 16 u * 4 + 2 * 1,01 u = 98,08 u), obtendremos el número de moles que habría en un litro:

$$1 \text{ dm}^3 \text{ disolución} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ dm}^3} \times \frac{1,84 \text{ g disolución}}{1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \times \frac{96,0 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g disolución}} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98,08 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \\ = 18,0 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

Por tanto, la molaridad será: $M = \frac{\text{moles soluto}}{V_{\text{disolución}}(L)} = \frac{18,9 \text{ mol}}{1 L} = 18,0 M$

La fracción molar de ácido sulfúrico es el cociente entre los moles de ácido sulfúrico y los moles totales de la disolución (suponiendo que el resto es agua):

$$\chi_{\text{ácido sulfúrico}} = \frac{\text{moles}_{\text{ácido sulfúrico}}}{\text{moles}_{\text{ácido sulfúrico}} + \text{moles}_{\text{agua}}}$$

De los dos primeros factores de conversión anteriores obtenemos que en 1 dm³ habrá 1840 g de disolución, de éstos, como sabemos que hay 18,0 moles de ácido sulfúrico y, por tanto,

$$18,0 \text{ mol } H_2SO_4 \times \frac{98,08 \text{ g } H_2SO_4}{1 \text{ mol } H_2SO_4} = 1765,4 \text{ g } H_2SO_4$$

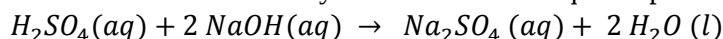
La diferencia con el total serán los gramos de agua, que a través de su masa molar, calculada a partir de su masa molecular ($A_r = 16 \text{ u} + 2 \cdot 1,01 \text{ u} = 18,02 \text{ u}$), nos permite obtener los moles de agua que habría:

$$1840 \text{ g disolución} - 1765,4 \text{ g } H_2SO_4 = 74,6 \text{ g agua} \times \frac{1 \text{ mol agua}}{18,02 \text{ mol agua}} = 4,14 \text{ mol agua}$$

Sustituyendo en la definición de fracción molar, tendríamos:

$$\chi_{\text{ácido sulfúrico}} = \frac{18,0 \text{ mol}}{18,0 \text{ mol} + 4,14 \text{ mol}} = 0,813$$

b. La reacción entre el hidróxido de sodio y el ácido sulfúrico que se produce es la siguiente:



Por tanto, a partir de los 10 cm³ de ácido sulfúrico 18,0 M, se pueden calcular los moles de ácido que se emplean, teniendo en cuenta la relación estequiométrica entre ambos reactivos y la molaridad de la base podemos calcular el volumen de ésta necesario:

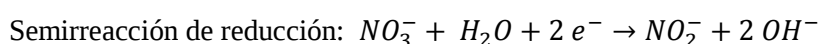
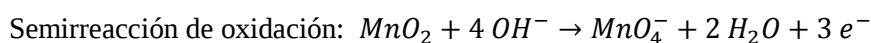
$$10 \text{ cm}^3 \text{ ácido} \times \frac{1 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \times \frac{18,0 \text{ mol}}{1 \text{ dm}^3} \times \frac{2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol } H_2SO_4} \times \frac{1 \text{ dm}^3}{2,0 \text{ mol base}} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ d}} = 180 \text{ cm}^3 \text{ de base}$$

Ejercicio 3.- El nitrato de potasio (KNO₃) reacciona con dióxido de manganeso (MnO₂) e hidróxido de potasio (KOH) para dar nitrito de potasio (KNO₂), permanganato de potasio (KMnO₄) y agua.

a. Ajuste la reacción en medio básico por el método del ion-electrón. (Hasta 1,0 puntos)

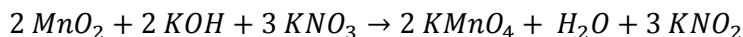
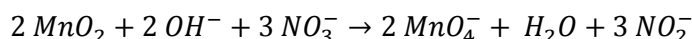
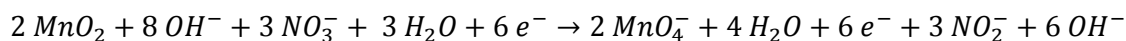
b. Calcule los gramos de nitrato de potasio necesarios para obtener 100 g de permanganato de potasio si el rendimiento de la reacción es del 75%. (Hasta 1,0 puntos)

a. Primero tenemos que plantear las semirreacciones iónicas de oxidación y reducción, en las que el nitrato de potasio es el oxidante, al reducirse a nitrito, y el dióxido de manganeso se oxida a permanganato, siendo el reductor.



Multiplicaremos la de oxidación por 2 y la reducción por 3 para que el número de electrones ganados y perdidos sea el mismo y sumaremos las dos semiecuaciones, simplificando

lo posible; por último escribiremos la ecuación molecular ajustada, recomponiendo las moléculas de las sustancias que intervienen.



b. A partir de los 100 g de permanganato de potasio y su masa molar, calculada a partir de su masa molecular ($A_r = 39,10 \text{ u} + 54,94 \text{ u} + 4 \cdot 16,0 \text{ u} = 158,04 \text{ u}$), obtendremos los moles del mismo que se obtienen. Estos serían los moles reales que se obtienen, debemos tener en cuenta que la reacción tiene un rendimiento del 75 %, aplicando este tanto por ciento calculamos los moles teóricos que se deberían obtener, a través de la relación estequiométrica de la ecuación ajustada, calculamos los moles de nitrato de potasio necesarios. Y, por último, a partir de estos moles reales, calcularemos a través de su masa molar, calculada a partir de su masa molecular ($A_r = 39,1 \text{ u} + 14,01 \text{ u} + 16,0 \text{ u} \cdot 3 = 101,11 \text{ u}$), los gramos de nitrato de potasio necesarios.

$$100 \text{ g KMnO}_4 \times \frac{1 \text{ mol KMnO}_4}{158,04 \text{ g KMnO}_4} \times \frac{100 \text{ mol teóricas}}{75 \text{ mol reales}} \times \frac{3 \text{ mol KNO}_3}{2 \text{ mol KMnO}_4} \times \frac{101,11 \text{ g KNO}_3}{1 \text{ mol KNO}_3} = 127,95 \text{ g KNO}_3 \text{ serían necesarios}$$

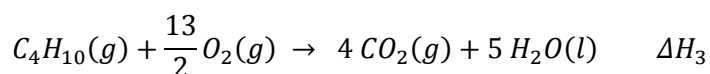
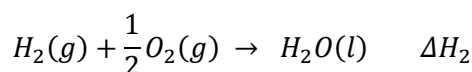
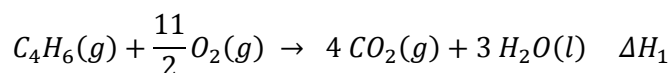
Ejercicio 4.- Las entalpías de combustión del 1,3-butadieno, C_4H_6 (g); hidrógeno, H_2 (g); y butano, C_4H_{10} (g), son: $-2539,4 \text{ kJ/mol}$, $-286,1 \text{ kJ/mol}$ y $-2879,1 \text{ kJ/mol}$, respectivamente. En todos los casos, el agua formada está en estado líquido.

a. Escriba las ecuaciones de esas reacciones de combustión. (Hasta 0,6 puntos)

b. Calcule la energía de la siguiente reacción de hidrogenación del 1,3-butadieno a butano:

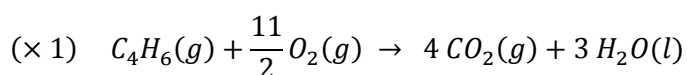


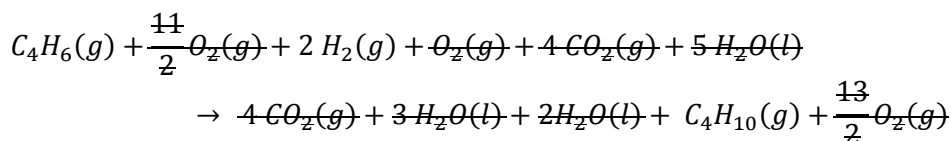
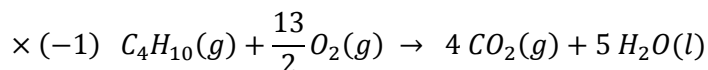
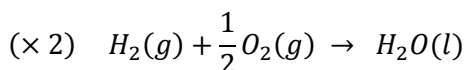
a. Las reacciones de combustión son las siguientes:



Las reacciones de combustión se definen para la reacción de un mol del compuesto por lo que pueden quedar coeficientes estequiométricos fraccionarios, como en estos casos.

b. Para calcular la energía de la reacción de hidrogenación del 1,3-butadieno a butano, aplicamos la Ley de Hess que nos indica que la variación de entalpía de un proceso es independiente del camino por el cual se produzca, así que combinamos las reacciones de combustión que nos dan de forma que nos proporcionen la reacción pedida: tendremos que dejar tal cual la primera, multiplicar la segunda por 2, y la tercera invertirla, lo que supone multiplicarla por -1:





Simplificando queda la ecuación pedida, por lo que su variación de entalpía, ΔH será igual a:

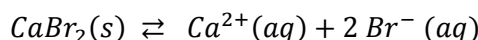
$$\Delta H = \Delta H_1 + 2\Delta H_2 - \Delta H_3 = -2539,4 \text{ kJ/mol} + 2(-286,1 \text{ kJ/mol}) - (-2879,1 \text{ kJ/mol}) = -232,5 \text{ kJ/mol}$$

Ejercicio 5.- Responda las siguientes cuestiones:

a. A 298 K la solubilidad en agua del bromuro de calcio ($CaBr_2$) es $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Calcule K_{ps} para el bromuro de calcio a la temperatura citada. (Hasta 1,2 puntos)

b. Razone cualitativamente el efecto que producirá la adición de 1 cm^3 de una disolución 1M de bromuro de potasio (KBr) a 1 litro de disolución saturada de bromuro de calcio. Considere despreciable la variación de volumen. (Hasta 0,8 puntos)

a. El equilibrio de solubilidad del bromuro de calcio será el siguiente:



Y el producto de solubilidad tendrá la siguiente expresión: $K_{ps} = [Ca^{2+}] \cdot [Br^{-}]^2$. La solubilidad molar, a la que llamaremos s, es el número de moles de bromuro de calcio disueltos por dm^3 de disolución, por lo que por cada mol disuelto habrá s mol/dm^3 de catión calcio y 2s mol/dm^3 de anión bromuro, llevando estos valores a la expresión del producto de solubilidad:

$$K_{ps} = s \cdot (2s)^2 = 4 s^3 = 4 \cdot (2,0 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3})^3 = 3,2 \cdot 10^{-11}$$

b. El bromuro de potasio es una sal iónica que se disocia totalmente, por lo que al añadirle a una disolución saturada de bromuro de calcio originará que aumente considerablemente la concentración de anión bromuro. Hay que tener en cuenta que siendo ese el valor de solubilidad, habrá una concentración de $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, por lo que al añadir 1 cm^3 de la solución de bromuro de potasio 1 M, estamos añadiendo más moles de anión bromuro (0,001 mol) de las que había presentes en la disolución saturada de bromuro de calcio. Por lo tanto, el equilibrio de solubilidad se desplazará en gran medida hacia la formación de bromuro de calcio sólido, es decir, este se volverá bastante más insoluble en esas condiciones.

BLOQUE B

Ejercicio 1.- Responda las siguientes cuestiones:

a. Escriba la configuración electrónica ordenada de un átomo de estroncio en su estado fundamental. (Hasta 0,5 puntos)

b. Explique qué ión tiene tendencia a formar este elemento. (Hasta 0,5 puntos)

c. Compare el tamaño del átomo con el del ión. Explique cuál tiene mayor radio. (Hasta 0,5 puntos)

d. Explique si la energía de ionización del estroncio es mayor o menor que la del calcio. (Hasta 0,5 puntos)

a. La regla de Moeller nos proporciona el orden, en función de la energía creciente, en que los orbitales se van ocupando. Así para el estroncio, en su estado fundamental, que tiene un número atómico de 38, es decir 38 protones en el núcleo, tendrá también 38 electrones que se dispondrán de la siguiente forma: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$. Por tanto la configuración electrónica ordenada será: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2$.

b. El estroncio presenta según esta configuración electrónica, dos electrones en el nivel más externo o de valencia, correspondientes a los que ocupan el orbital 5s. Por tanto, tendrá una gran tendencia a perderles para tener un nivel externo completo con los 8 electrones correspondientes a la configuración electrónica del gas noble del periodo anterior el kriptón, lo que se corresponde con el hecho de que presenta una energía de ionización baja.

c. El ion, como ya se ha comentado, tendrá la configuración electrónica del kriptón, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$. Es decir, presenta el electrón diferenciador en un nivel inferior, el cuatro y, además con dos protones más en el núcleo que el kriptón, con lo cual el catión estroncio tendrá un tamaño menor que dicho gas noble que a su vez es el átomo de menor tamaño del periodo cuatro, pues a lo largo del periodo va aumentando la carga nuclear efectiva, teniendo el electrón diferenciador en el mismo nivel. Como además el estroncio tiene un tamaño mayor que el calcio, pues tiene ocupado un nivel más alto, con la misma carga nuclear efectiva, queda claro que el estroncio tiene un tamaño mayor que el catión estroncio. Por tanto el radio del estroncio será mayor que el del catión estroncio.

d. La energía de ionización del estroncio es menor que la del calcio, pues como ya se ha comentado en la anterior respuesta el estroncio tiene un mayor tamaño que el calcio, con lo cual el electrón diferenciador será atraído en menor proporción por parte del núcleo y hará falta menos energía para que el estroncio pierda un electrón.

Ejercicio 2.- Se preparan 100 mL de una disolución de amoníaco diluyendo con agua 2 mL de amoníaco del 30 % en masa y de densidad 0,894 g/mL. Calcule:

a. La concentración molar de la disolución diluida. (Hasta 1,0 puntos)

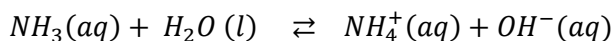
b. El pH de esta disolución (K_b (amoníaco) = $1,8 \cdot 10^{-5}$) (Hasta 1,0 puntos)

a. Podemos calcular a partir del volumen dado de amoníaco, 2 mL, la masa que tiene con la densidad, y con la riqueza los gramos de amoníaco que hay. A partir de su masa molar, calculada a partir de la masa molecular ($A_r = 14,01 \text{ u} + 3 \cdot 1,01 \text{ u} = 17,04 \text{ u}$), calcularemos a cuántos moles corresponden, y con el volumen de la disolución diluida, 100 mL, calcularemos la concentración molar.

$$2 \text{ mL disolución} \times \frac{0,894 \text{ g disolución}}{1 \text{ mL disolución}} \times \frac{30 \text{ g NH}_3}{100 \text{ g disolución}} \times \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17,04 \text{ g NH}_3} = 0,0314 \text{ mol NH}_3$$

$$M = \frac{\text{moles soluto}}{V \text{ disolución (L)}} = \frac{0,0314 \text{ mol}}{0,100 \text{ L}} = 0,315 \text{ M}$$

b. Para calcular el pH planteamos el equilibrio del amoníaco, una base débil, en disolución acuosa:



Al que corresponde una constante de equilibrio, en este caso constante de basicidad:

$$K_b = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]}$$

Si llamamos x a los moles por litro que se disocian de amoníaco, podemos plantear la siguiente tabla:

	NH_3	NH_4^+	OH^-
Condiciones iniciales (mol/L)	0,315	0	0
Variación (mol/L)	X	x	x
Concentración equilibrio (mol/L)	(0,315 - x)	x	x

Sustituyendo estos valores en la constante de basicidad tendríamos:

$$K_b = \frac{x \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot x \text{ mol} \cdot L^{-1}}{(0,315 - x) \text{ mol} \cdot L^{-1}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Despejando quedaría: $x^2 = 5,67 \cdot 10^{-6} - 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot x$; y ordenando la ecuación:

$$x^2 + 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot x - 5,67 \cdot 10^{-6} = 0$$

$$x = \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(1,8 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 5,67 \cdot 10^{-6}}}{2} = \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} \pm 4,76 \cdot 10^{-3}}{2}$$

$$= 2,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

La otra solución, negativa ($-2,39 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$) no tiene sentido pues se formaría amoníaco a partir de los reactivos que no hay. Como la concentración de aniones hidroxilo coincide con el valor de x, teniendo en cuenta el producto iónico del agua, K_w , podemos obtener el valor de la concentración de los cationes hidronio y, por tanto, el pH.

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{2,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}} = 4,22 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(4,22 \cdot 10^{-12}) = 11,4$$

Ejercicio 3.- Dentro de un recipiente de 10 litros de capacidad se hacen reaccionar 0,50 moles de H_2 (g) y 0,50 moles de I_2 (g) según la reacción $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$. A 448 °C, la constante K_c del equilibrio es 50. Calcule:

a. El valor de K_p a esa temperatura. (Hasta 0,6 puntos)

b. Los moles de yodo que quedan sin reaccionar cuando se ha alcanzado el equilibrio. (Hasta 0,6 puntos)

c. Si partimos inicialmente de 0,25 moles de H_2 (g), 0,25 moles de I_2 (g) y 4 moles de HI (g), ¿cuántos moles de yodo habrá ahora en el equilibrio a la misma temperatura? (Hasta 0,8 puntos)

a. El valor de K_p está relacionado con el de K_c , a través de la siguiente expresión, donde Δn es la diferencia entre los moles de los productos gaseosos menos los moles de los reactivos también gaseosos en la ecuación ajustada:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = K_c \cdot (RT)^0 = K_c = 50$$

b. Si llamamos x a los moles de yodo que reaccionan podemos plantear una tabla con los siguientes valores:

	H ₂	I ₂	HI
Condiciones iniciales (mol)	0,50	0,50	0
Variación (mol)	X	x	2x
Moles en el equilibrio (mol)	(0,50 - x)	(0,50 - x)	2x
Concentración equilibrio (mol/L)	(0,50 - x)/10	(0,50 - x)/10	2x/10

Sustituimos estos valores en la expresión de la constante de equilibrio, K_c:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{\left(\frac{2x \text{ mol}}{10 \text{ L}}\right)^2}{\frac{(0,50 - x) \text{ mol}}{10 \text{ L}} \cdot \frac{(0,50 - x) \text{ mol}}{10 \text{ L}}} = \frac{4x^2}{(0,50 - x)^2} = \frac{4x^2}{0,25 + x^2 - x} = 50$$

Operando esta expresión: $4x^2 = 12,5 + 50x^2 - 50x$ y ordenándola: $46x^2 - 50x + 12,5 = 0$ Las soluciones de la ecuación se calculan según la expresión:

$$x = \frac{50 \pm \sqrt{(-50)^2 - 4 \cdot 46 \cdot 12,5}}{2 \cdot 46} = \frac{50 \pm 14,14}{92} = \frac{0,697 \text{ mol}}{0,390 \text{ mol}}$$

En este caso las dos respuestas son positivas, pero la primera no tiene sentido pues supondría que han reaccionado más moles de las que había inicialmente. Tal como se indica en la tabla los moles de yodo que quedan sin reaccionar en el equilibrio son $0,50 \text{ mol} - x = 0,11 \text{ mol}$.

c. Sería plantear el mismo problema pero con otros datos iniciales. Como tenemos datos del producto conviene calcular el cociente de reacción para determinar en qué sentido se produciría la reacción.

$$Q_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{\left(\frac{4 \text{ mol}}{10 \text{ L}}\right)^2}{\frac{0,25 \text{ mol}}{10 \text{ L}} \cdot \frac{0,25 \text{ mol}}{10 \text{ L}}} = 256$$

Como el cociente de reacción es mayor que la constante de reacción, para que se alcance el equilibrio el cociente tiene que disminuir, es decir, disminuirá la concentración de productos, yoduro de hidrógeno, y aumentará la de los reactivos, yodo e hidrógeno. La incógnita x sería en este caso el número de moles que se producirían de yodo y los datos de la tabla cambiarían a los siguientes:

	H ₂	I ₂	HI
Condiciones iniciales (mol)	0,25	0,25	4
Variación (mol)	X	x	2x
Moles en el equilibrio (mol)	(0,25 + x)	(0,25 + x)	4 - 2x
Concentración equilibrio (mol/L)	(0,25 + x)/10	(0,25 + x)/10	(4 - 2x)/10

Sustituimos estos valores en la expresión de la constante de equilibrio, K_c:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{\left(\frac{(4 - 2x) \text{ mol}}{10 \text{ L}}\right)^2}{\frac{(0,25 + x) \text{ mol}}{10 \text{ L}} \cdot \frac{(0,25 + x) \text{ mol}}{10 \text{ L}}} = \frac{(4 - 2x)^2}{(0,25 + x)^2} = \frac{4x^2 + 16 - 16x}{6,25 \cdot 10^{-2} + x^2 + 0,5x} = 50$$

Operando esta expresión: $4x^2 + 16 - 16x = 3,125 + 50x^2 + 25x$ y ordenándola:

$46x^2 + 41x - 12,875 = 0$ Las soluciones de la ecuación se calculan según la expresión:

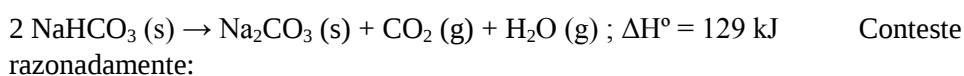
$$x = \frac{-41 \pm \sqrt{(41)^2 + 4 \cdot 46 \cdot 12,875}}{2 \cdot 46} = \frac{-41 \pm 63,64}{92} = \frac{0,246 \text{ mol}}{-1,137 \text{ mol}}$$

En este caso la respuesta negativa no tiene sentido pues supondría que la reacción se produciría en el sentido contrario al que hemos indicado. Por tanto, los moles de yodo que habría ahora en el equilibrio serían según lo expuesto en la tabla: $0,25 \text{ mol} + x = 0,25 \text{ mol} + 0,246 \text{ mol} = 0,496 \text{ mol}$

Ejercicio 4.- Explique razonadamente los siguientes hechos:

- a. El cloruro de sodio tiene un punto de fusión de 801°C , mientras que el cloro es un gas a temperatura ambiente. (Hasta 0,7 puntos)
 - b. El cobre y el yodo son sólidos a temperatura ambiente; pero el cobre conduce la corriente eléctrica, mientras que el yodo no. (Hasta 0,7 puntos)
 - c. El etano tiene un punto de ebullición más alto que el metano. (Hasta 0,6 puntos)
- a. El cloruro de sodio, formado por un elemento metálico el sodio, con un solo electrón en el nivel externo y una baja energía de ionización pierde fácilmente dicho electrón formando un catión monovalente mientras que el cloro con siete electrones en el nivel externo, tiene una gran tendencia a captar electrones, su afinidad electrónica tiene un valor muy negativo, lo que indica un proceso muy exotérmico, con lo que forma fácilmente un anión monovalente, formando ambos iones un compuesto iónico, con una estructura tridimensional, que da lugar a un compuesto sólido de punto de fusión alto. El cloro en cambio, es una molécula covalente apolar, al estar formada por dos átomos de cloro que comparten un electrón de cada uno de ellos para formar una molécula covalente, que al ser los dos átomos iguales será apolar, y por tanto, un gas a temperatura ambiente.
- b. El yodo al igual que el cloro del ejemplo anterior es una molécula covalente apolar, en la que al ser las fuerzas de dispersión más intensas que en el caso del cloro es sólido a temperatura ambiente, pero el cobre es sólido porque el átomo de cobre es un metal, con pocos electrones en el nivel externo, dos del orbital 4s, y forma estructuras tridimensionales con los átomos de cobre como cationes, y los electrones compartidos a lo largo de toda la estructura, lo que determina que sean capaces de desplazarse y por tanto conducir la corriente eléctrica, cosa que en el caso del yodo no es posible pues los electrones están formando parte de enlaces covalentes y por tanto no pueden dar lugar a la conducción de corriente eléctrica.
- c. El etano presenta un punto de ebullición más alto que el metano, pues el metano es una estructura apolar pues los momentos dipolares de los cuatro enlaces C-H que son iguales y dirigidos hacia el centro del tetraedro desde sus vértices, se anulan, mientras que en el caso del etano, no, pues uno de los cuatro enlaces del tetraedro de un carbono está ocupado por el enlace con el otro carbono y presentará un cierto momento dipolar total, con lo que las fuerzas intermoleculares serán mayores y por tanto tendrá un punto de ebullición mayor.

Ejercicio 5.- La descomposición del hidrogenocarbonato sódico tiene lugar según la reacción:



- a. Si la presión no varía ¿favorece la descomposición un aumento de la temperatura? (Hasta 0,5 puntos)

- b. ¿Favorece la descomposición un aumento de la presión? (Hasta 0,5 puntos)
- c. ¿Favorece la descomposición la adición de más NaHCO_3 ? (Hasta 0,5 puntos)
- d. ¿Favorece la descomposición la retirada de CO_2 y H_2O ? (Hasta 0,5 puntos)

a. Suponiendo que la reacción es un equilibrio las preguntas que se plantean hacen referencia a la modificación de un equilibrio por factores que influyen en él, lo que viene determinado por el principio de Le Châtelier que nos dice que una alteración externa de los factores (temperatura, presión o concentraciones) que intervienen en un equilibrio induce un reajuste del sistema para reducir el efecto de dicha alteración y establecer un nuevo estado de equilibrio. En este caso estamos ante una reacción endotérmica pues la variación de entalpía es positiva, por tanto, el aumento de temperatura determinará que el equilibrio se desplace hacia el sentido en que la reacción sea endotérmica en este caso, por lo indicado, hacia la obtención de los productos de reacción por la descomposición del hidrogenocarbonato.

b. La variación de la presión afecta a las sustancias que son gases, en esta reacción hay solo dos productos que lo son, el dióxido de carbono y el agua. Por lo tanto, si se aumenta la presión, el sistema tenderá a contrarrestar este efecto disminuyendo el número de moles de los gases, en este caso desplazando el equilibrio hacia los reactivos, es decir que no favorece la descomposición del hidrogenocarbonato.

c. Como es una reacción heterogénea, las sustancias sólidas no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio, pues su concentración no varía, por lo tanto la adición de hidrogenocarbonato de sodio no modifica el equilibrio, y por tanto no favorece la descomposición de la sustancia pero tampoco la impide.

d. La retirada de dióxido de carbono y agua sí que favorece la descomposición del hidrogenocarbonato pues según el principio indicado el sistema tendrá a contrarrestar esa alteración produciendo cantidades adicionales de dióxido de carbono y de agua para restablecer el equilibrio.

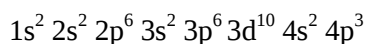
SEPTIEMBRE 2014

OPCIÓN A

Ejercicio 1.- Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

- a. Escriba la configuración electrónica ordenada del As. (Hasta 0,2 puntos)
- b. Para el átomo de As, ¿cuántos electrones hay con números cuánticos $l = 1$ y $m = +1$? ¿Y con $l = 0$ y $s = +\frac{1}{2}$? (Hasta 0,8 puntos)
- c. Los iones H^- y Li^+ son isoelectrónicos pero el ión H^- es mucho más grande que el ión Li^+ . Explique la causa de esta diferencia. ¿Cuál sería el tamaño relativo del He frente a las citadas especies iónicas? ¿Por qué? (Hasta 1,0 puntos)

a. El arsénico tiene un número atómico de 33, por lo que para un átomo neutro tendremos 33 protones y 33 electrones. La regla de Moeller nos proporciona un orden de menor a mayor energía de orbitales, con lo que aplicándola y teniendo en cuenta el número de electrones que caben en los orbitales y su número, tendremos el siguiente orden: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$, que ordenada quedaría:



b. Al número cuántico $l = 1$, se le asigna la letra p. Como según la norma a cada número cuántico l , le corresponden unos valores del número cuántico magnético, m , desde $-l$ a $+l$, para el valor de $l = 1$, tendremos un orbital con valor de $m = +1$, en el que cabrán como máximo dos electrones; por tanto en este caso tendremos dos electrones con esas condiciones correspondientes a los orbitales 2p, otros dos para los orbitales 3p, y 1 electrón para los orbitales 4p, pues por la regla de Hund, los tres electrones se dispondrán 1 en cada uno de los tres orbitales p, a fin de conseguir la máxima multiplicidad. En total, con esas condiciones habrá cinco electrones.

Con $l = 0$ y $s = +\frac{1}{2}$, teniendo en cuenta que se asigna la letra s a los orbitales con $l = 0$, y que en cada orbital s, caben 2 electrones, con $s = +\frac{1}{2}$ y $s = -\frac{1}{2}$, para cumplir el principio de exclusión de Pauli por el que no puede haber dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales, tendremos que con esas condiciones hay un electrón en el orbital 2s, otro en el 3s y otro en el 4s; en total pues hay tres electrones.

c. Los iones H^- y Li^+ , también el He, son isoelectrónicos pues tienen la misma configuración electrónica, $1s^2$, pues el hidrógeno, con configuración electrónica $1s^1$ ha ganado un electrón para convertirse en el anión, y el Li con configuración electrónica $1s^2 2s^1$, ha perdido un electrón para convertirse en el catión. El He tiene dicha configuración electrónica. Por tanto, para comparar su tamaño, dado que tienen la misma estructura electrónica, sólo nos tendremos que fijar en la carga nuclear que para el caso del H^- corresponde a un protón y en el del Li^+ , a tres protones, con lo cual éste tendrá una mayor interacción entre el núcleo y los electrones y su radio será menor.

El helio tiene dos protones en el núcleo, con lo que dicha interacción será menor que en el caso del catión litio, siendo por tanto, su tamaño mayor que el de éste, pero menor que en el caso del H^- , pues tendrá una interacción mayor que éste. Por tanto, el He en cuanto a tamaño se situará entre ambos.

Ejercicio 2.- En un matraz de 1 litro de capacidad se introducen 0,5 moles de HI y parte del mismo se descompone según la reacción: $2 HI (g) \rightleftharpoons H_2 (g) + I_2 (g)$. Si cuando se alcanza el equilibrio a una temperatura de 400 °C, el valor de K_c es $1,56 \cdot 10^{-2}$, calcule:

- El valor de K_p . (Hasta 0,5 puntos)
- La concentración de cada especie en el equilibrio. (Hasta 1,0 puntos)
- La presión total en el equilibrio. (Hasta 0,5 puntos)
- El valor de K_p , está relacionado con K_c , a través de la expresión:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

Siendo Δn la diferencia entre los moles de los productos, en estado gaseoso, y los moles de los reactivos también en estado gaseoso de la ecuación ajustada, en este caso, todas las sustancias que intervienen son gases, y el valor será: $\Delta n = 1 + 1 - 2 = 0$, con lo cual el producto de R por T , elevado a cero resulta ser la unidad y el valor de las dos constantes coincide: $K_p = K_c = 1,56 \cdot 10^{-2}$

b. Si llamamos x al número de moles de yodo, igual a las de hidrógeno, que se obtienen cuando se alcanza el equilibrio podemos plantear la siguiente tabla en la que aparecen los valores de las

concentraciones de las distintas sustancias que intervienen, teniendo en cuenta que el volumen del recipiente es de 1 L:

	HI	H ₂	I ₂
Condiciones iniciales (mol)	0,5	0	0
Variación (mol)	2x	x	x
Moles en el equilibrio (mol)	(0,5 - 2x)	x	x
Concentración equilibrio (mol/L)	(0,5 - 2x)	x	x

La constante de equilibrio para esta reacción será:

$$K_c = \frac{[H_2] \cdot [I_2]}{[HI]^2}$$

Y sustituyendo los valores indicados en la tabla anterior:

$$K_c = \frac{x \cdot x}{(0,5 - 2x)^2} = 1,56 \cdot 10^{-2} = \frac{x^2}{(0,25 + 4x^2 - 2x)}$$

Operando dicha expresión, quedaría:

$$3,9 \cdot 10^{-3} + 6,24 \cdot 10^{-2}x^2 - 3,12 \cdot 10^{-2}x = x^2$$

$$9,38 \cdot 10^{-1}x^2 + 3,12 \cdot 10^{-2}x - 3,9 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$x = \frac{-3,12 \cdot 10^{-2} \pm \sqrt{(3,12 \cdot 10^{-2})^2 + 4 \cdot 9,38 \cdot 10^{-1} \cdot 3,9 \cdot 10^{-3}}}{2 \cdot 9,38 \cdot 10^{-1}} = \frac{-3,12 \cdot 10^{-2} \pm 0,125}{1,876}$$

Se obtiene un valor de -0,083 mol, que no tendría sentido pues significaría que se producirían moles de yoduro de hidrógeno cuando inicialmente no hay ninguno de los productos, y otro de 0,0166 mol que sí tiene sentido. Por tanto, las concentraciones en el equilibrio serían:

$$[H_2] = [I_2] = \frac{x}{1 L} = 0,0166 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[HI] = \frac{0,5 \text{ mol} - 2x}{1 L} = 0,467 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

c. La presión total la podemos obtener a partir de la ecuación de los gases perfectos, utilizando el número total de moles: $n_{total} = 0,0166 \text{ mol} + 0,0166 \text{ mol} + 0,467 \text{ mol} = 0,500 \text{ mol}$ (Tiene que coincidir con las iniciales pues como hemos dicho antes, $\Delta n = 0$).

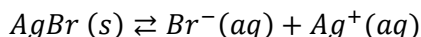
$$p = \frac{n_t \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,5 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol} \cdot K} \cdot 673 K}{1 L} = 27,60 \text{ atm}$$

Ejercicio 3.- A 25 °C, el valor de la constante del producto de solubilidad del bromuro de plata es de $7,7 \cdot 10^{-13}$.

a. Calcule la solubilidad del bromuro de plata en agua pura a esa temperatura, expresada en mg/L. (Hasta 1,0 puntos)

b. Explique cómo afectaría a la solubilidad de la misma, la adición de bromuro de sodio sólido. (Hasta 1,0 puntos)

a. El producto de solubilidad rige el equilibrio entre, en este caso el bromuro de plata sólido y los iones producto de su disociación en disolución, es decir:



Si llamamos s a la solubilidad molar de dicha sustancia, es decir, el número de moles disueltas por litro de disolución, por cada s mol/L disueltas, se obtendrán s mol/L de anión bromuro y la misma cantidad de catión plata. A partir de la expresión de dicho producto de solubilidad, podremos calcular la solubilidad molar y a través de su masa molar ($A_r=107,87$ u + $79,90$ u = $187,77$ u) obtener los g/L y, posteriormente los mg/L

$$K_s = [Br^-] \cdot [Ag^+] = s \cdot s = s^2$$

$$s = \sqrt{K_s} = \sqrt{7,7 \cdot 10^{-13}} = 8,77 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times \frac{187,77 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 0,165 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

b. El bromuro de sodio es una sal totalmente ionizada $NaBr(aq) \rightarrow Na^+(aq) + Br^-(aq)$, por lo que añadir bromuro de sodio producirá un aumento en la concentración de anión bromuro lo que determinará que para mantener el equilibrio del bromuro de plata, este equilibrio se desplazará en el sentido de formarse más bromuro de plata para que disminuya la concentración de anión bromuro, es decir, la sal se hará menos soluble, su solubilidad será menor.

Ejercicio 4.- Se quiere prepara un litro de una disolución 0,3 M de $FeSO_4$ de densidad $1,02 \text{ g/cm}^3$. En el laboratorio se dispone de sulfato de hierro (II) con una riqueza del 75 %. Calcule:

a. ¿Cuántos gramos del sulfato de hierro (II) del 75 % de riqueza necesitaremos para obtener la disolución deseada? (Hasta 0,7 puntos)

b. ¿Cómo prepararía la disolución? Nombre el material que utilizaría. (Hasta 0,6 puntos)

c. Calcule la concentración molal de dicha disolución. (Hasta 0,7 puntos)

a. Si queremos preparar 1 litro de una disolución 0,3 M, tendremos que tener un número de moles dado por:

$$n^{\circ} \text{ mol } FeSO_4 = 1 \text{ L} \times 0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,3 \text{ mol } FeSO_4$$

A través de su masa molar ($A_r = 55,85$ u + 32 u + 6×16 u = $151,91$ u) y teniendo en cuenta la riqueza del producto comercial, podemos calcular los gramos de éste necesarios:

$$0,3 \text{ mol } FeSO_4 \times \frac{151,91 \text{ g } FeSO_4}{1 \text{ mol } FeSO_4} \times \frac{100 \text{ g producto comercial}}{75 \text{ g } FeSO_4} = 60,76 \text{ g producto comercial}$$

b. En primer lugar, pesariamos la cantidad que hemos obtenido del producto comercial en una balanza electrónica, se puede usar un vidrio de reloj o como es bastante cantidad, se podría pesar, tarando previamente, en un vaso de precipitados. Luego añadiríamos agua destilada en él disolviendo el compuesto, verteríamos la disolución en un matraz aforado de 1 L y añadiríamos nuevas cantidades de agua destilada al vaso de precipitados a fin de arrastrar todo el producto, incorporando estas cantidades al matraz aforado. Asegurados de que no queda residuos en el vaso de precipitados, seguiríamos añadiendo agua al matraz aforado, agitándole para homogeneizar la disolución, hasta llegar al cuello de dicho matraz. A partir de ahí añadiríamos el agua restante hasta enrasar con un cuentagotas.

c. La concentración molal es el número de moles de soluto por cada kilogramo de disolvente. Sabemos que hay 0,3 mol en un litro de disolución, como nos dan su densidad podemos calcular la masa de dicha disolución y como sabemos los gramos que corresponden a esas 0,3 mol del soluto, podemos calcular los gramos de disolvente. Un litro de disolución equivale a 1000 mL o 1000 cm³:

$$1000 \text{ cm}^3 \text{ disolución} \times \frac{1,02 \text{ g disolución}}{1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} = 1020 \text{ g disolución}$$

$$1020 \text{ g disolución} - 60,76 \text{ g soluto} = 959,24 \text{ g de agua}$$

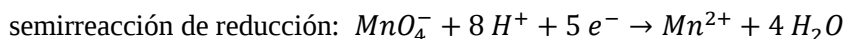
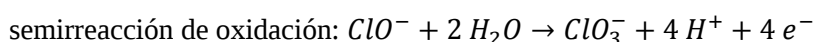
$$m = \frac{0,3 \text{ mol soluto}}{0,95924 \text{ kg disolvente}} = 0,313 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Ejercicio 5.- La reducción de permanganato de potasio, KMnO₄, hasta ión Mn²⁺, en presencia de ácido sulfúrico, puede realizarse por adición de hipoclorito de potasio, KClO, que se oxida a ión clorato, ClO₃⁻.

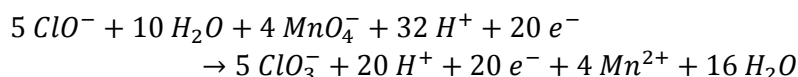
a. Ajuste las ecuaciones iónica y molecular por el método del ión electrón. (Hasta 1,0 puntos)

b. ¿Qué volumen de una disolución que contiene 15,8 g de permanganato de potasio por litro podrá ser tratada con 2 litros de otra disolución que contiene 9,24 g por litro de hipoclorito de potasio? (Hasta 1,0 puntos)

a. Como ya nos indica el enunciado las especies químicas que se oxidan y reducen planteamos las semirreacciones correspondientes en forma iónica:



Multiplicamos la semirreacción de oxidación por 5 y la de reducción por 4, para que el número de electrones perdidos y ganados sean los mismos y sumamos las dos semirreacciones:



Simplificando quedaría: $5 \text{ClO}^- + 4 \text{MnO}_4^- + 12 \text{H}^+ \rightarrow 5 \text{ClO}_3^- + 4 \text{Mn}^{2+} + 6 \text{H}_2\text{O}$

Esta ecuación iónica ajustada se convierte en la ecuación molecular ajustada, reconstruyendo las moléculas que nos indican que intervienen en la reacción, teniendo que añadir 2 moléculas de sulfato de potasio, para recoger los 4 potasios y los dos iones sulfato que sobraban.



b. A partir de los datos de hipoclorito de potasio podemos calcular los gramos que hay en esos dos litros y por tanto los moles, a través de su masa molar ($A_r = 39,1 \text{ u} + 35,45 \text{ u} + 16 \text{ u} = 90,55 \text{ u}$), con la relación estequiométrica de la ecuación ajustada, obtendríamos los moles de permanganato de potasio que harían falta y con su masa molar ($A_r = 39,1 \text{ u} + 54,94 \text{ u} + 4 \cdot 16 \text{ u} = 158,04 \text{ u}$) obtendríamos los gramos necesarios que teniendo en cuenta que hay 15,8 g por litro, nos permite calcular el volumen de la disolución que nos piden.

$$2 \text{ L disolución} \times \frac{9,24 \text{ g KClO}}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol KClO}}{90,55 \text{ g KClO}} \times \frac{4 \text{ mol KMnO}_4}{5 \text{ mol KClO}} \times \frac{158,04 \text{ g KMnO}_4}{1 \text{ mol KMnO}_4} \times \frac{1 \text{ L disolución}}{15,8 \text{ g KMnO}_4} = 1,63 \text{ L disolución de permanganato de potasio}$$

BLOQUE B

Ejercicio 1.- Indique si las siguientes propuestas son verdaderas o falsas y justifique sus respuestas:

- a. Los halógenos tienen primeras energías de ionización y afinidades electrónicas altas. (Hasta 0,5 puntos)
 - b. El carácter metálico de los elementos de un grupo disminuye al aumentar Z. (Hasta 0,5 puntos)
 - c. El elemento más electronegativo es el flúor. (Hasta 0,5 puntos)
 - d. El H₂O tendrá menor punto de ebullición que el H₂X. (Hasta 0,5 puntos)
- a. Sí las primeras energías de ionización son altas pues, salvo los gases nobles, presentan los valores más altos del periodo correspondiente, al ir aumentando la carga nuclear efectiva a lo largo del mismo, estando los últimos electrones más fuertemente retenidos por parte del núcleo y necesitando una mayor energía para perderles, lo que corresponde con la primera energía de ionización. También los valores absolutos de las afinidades electrónicas son altos, pues son procesos en los que la captación de un electrón para formar un anión monovalente produce una emisión de energía considerable, son procesos exotérmicos, valores negativos altos, y por tanto un valor absoluto también alto, tienen una gran tendencia a captar electrones.
- b. Falso, pues el carácter metálico ligado a la capacidad de formación de cationes, ocurre con tanta mayor facilidad en un grupo cuanto mayor es Z, pues si bien la carga nuclear es la misma en los elementos de un grupo, los electrones del último nivel, del nivel más externo, están más alejados del núcleo con lo que la capacidad de atracción por parte del núcleo disminuye y es más fácil que estos elementos con mayor Z pierdan electrones, tengan, por tanto, un mayor carácter metálico.
- c. La electronegatividad es la tendencia de un elemento a atraer los electrones del enlace que forma con otro elemento. Una mayor electronegatividad está ligada a una alta energía de ionización y un valor absoluto de la afinidad electrónica alto, valor muy negativo con gran tendencia a captar electrones, estas dos propiedades tienen los valores más altos para el flúor, por lo que es el elemento con mayor electronegatividad.
- d. Falso pues el enlace O-H es muy polar dando lugar a puentes de hidrógeno muy intensos que determinan que el agua tenga un punto de ebullición anormalmente alto. En el caso del H₂X, X presentará una menor electronegatividad y por tanto, no presentan puentes de hidrógeno al ser un enlace considerablemente menos polar.

Ejercicio 2.- En una fábrica se producen 2000 toneladas diarias de cemento con un contenido del 65 % en masa de óxido de calcio que procede de la descomposición del carbonato de calcio según la siguiente reacción:



- a. Calcule el volumen de dióxido de carbono, expresado en m³, que se emitiría diariamente a la atmósfera si la emisión se realiza a 250 °C y a una presión de 2,5 atmósferas. (Hasta 1,0 puntos)

b. Si el rendimiento del proceso fuese del 90 %, ¿cuál sería el consumo diario de piedra caliza, si la misma tiene una riqueza del 95 % en carbonato de calcio? (Hasta 1,0 puntos)

a. Para calcular el volumen de dióxido de carbono pedido, calcularemos la masa en gramos de óxido de calcio que se emplea en la producción de cemento a partir del porcentaje del mismo que se nos da, con la masa molar ($A_r = 40,08 \text{ u} + 16 \text{ u} = 56,08 \text{ u}$) les convertiremos en moles de óxido de calcio y con la relación estequiométrica de la ecuación ajustada obtendremos los moles de dióxido de carbono, a partir de las cuales con la ecuación de los gases perfectos, obtendremos dicho volumen pedido.

$$2000 \text{ toneladas} \times \frac{10^6 \text{ g}}{1 \text{ tonelada}} \times \frac{65 \text{ g CaO}}{100 \text{ g cemento}} \times \frac{1 \text{ mol CaO}}{56,08 \text{ g CaO}} \times \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CaO}} = 2,32 \cdot 10^7 \text{ mol CO}_2$$

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{2,32 \cdot 10^7 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm dm}^3}{\text{mol K}} \cdot 523 \text{ K}}{2,5 \text{ atm}} = 3,98 \cdot 10^8 \text{ dm}^3 \times \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ dm}^3} = 3,98 \cdot 10^5 \text{ m}^3$$

b. Del primer conjunto de factores de conversión, se obtiene que se producen diariamente $2,32 \cdot 10^7 \text{ mol}$ de dióxido de carbono, teniendo en cuenta el rendimiento del proceso, la relación estequiométrica, la masa molar del carbonato de calcio ($A_r = 40,08 \text{ u} + 3 \cdot 16 \text{ u} + 12,01 \text{ u} = 100,09 \text{ u}$), y la riqueza de la piedra caliza, obtendremos el consumo diario de la misma:

$$2,32 \cdot 10^7 \text{ mol CaO obtenidas} \times \frac{100 \text{ moles teóricas}}{90 \text{ moles obtenidas}} \times \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{1 \text{ mol CaO}} \times \frac{100,09 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} \times \frac{100 \text{ g caliza}}{95 \text{ g CaCO}_3} = 2,72 \cdot 10^9 \text{ g caliza} = 2,72 \cdot 10^3 \text{ toneladas caliza}$$

Ejercicio 3.- Para el proceso $\text{N}_2\text{O (g)} + 3/2 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ NO}_2 \text{ (g)}$ a 298 K, calcule:

a. La entalpía de reacción indicando si es un proceso exotérmico o endotérmico. (Hasta 0,5 puntos)

b. La variación de entropía y energía libre. Indique si se trata de un proceso espontáneo en estas condiciones, y en qué intervalo de temperaturas lo será (suponga que la entalpía y la entropía no varían con la temperatura). (Hasta 1,0 puntos)

c. En qué sentido se desplazaría el equilibrio si:

- Se aumentase la temperatura a presión constante.
- Se disminuyese la presión total a temperatura constante. (Hasta 0,5 puntos)

Datos: $\Delta H_f^\circ (\text{N}_2\text{O}) = 81,6 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ (\text{NO}_2) = 33,2 \text{ kJ/mol}$

$S^\circ (\text{N}_2\text{O}) = 220,1 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; $S^\circ (\text{NO}_2) = 240,1 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; $S^\circ (\text{O}_2) = 205,2 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

a. La entalpía de un proceso se puede calcular a partir de las entalpías de formación de las sustancias que intervienen en ella, como el sumatorio de dichas entalpías de formación de los productos multiplicadas por los correspondientes coeficientes estequiométricos menos el sumatorio de las de los reactivos multiplicadas asimismo por sus coeficientes estequiométricos:

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ} &= \sum n_{\text{productos}} \cdot \Delta H_{f,\text{productos}}^{\circ} - \sum m_{\text{reactivos}} \cdot \Delta H_{f,\text{reactivos}}^{\circ} \\ &= 2 \cdot 33,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 81,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -15,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\end{aligned}$$

Los elementos tienen asignado un valor de la entalpía de formación de cero. Dado que da un valor negativo el proceso es exotérmico.

b. La variación de entropía de la reacción se puede calcular por una fórmula análoga:

$$\begin{aligned}\Delta S^{\circ} &= \sum n_{\text{productos}} \cdot S_{\text{productos}}^{\circ} - \sum m_{\text{reactivos}} \cdot S_{\text{reactivos}}^{\circ} \\ &= 2 \cdot 240,1 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} - 220,1 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} - \frac{3}{2} \cdot 205,2 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = -47,4 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\end{aligned}$$

La variación de energía libre de una reacción viene dada por la expresión:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = -15,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 298 \text{ K} \cdot \left(-47,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) = -1,07 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Un proceso es espontáneo si $\Delta G^{\circ} < 0$, por lo tanto este proceso será espontáneo a la temperatura dada de 298 K. Para saber en qué intervalo es espontáneo, calcularemos el valor límite en que se haga cero:

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = 0 &= -15,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - T \cdot \left(-47,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) \\ T &= \frac{-15,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{-47,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} = 320,7 \text{ K}\end{aligned}$$

Por tanto, en el intervalo $0 \text{ K} < T < 320,7 \text{ K}$ será un proceso espontáneo, para 320,7 K estará en equilibrio y por encima de dicha temperatura, cuando el segundo término de la expresión que es positivo sea mayor que el primero será un proceso no espontáneo.

c. El principio de Le Châtelier nos dice que una alteración externa de los factores (temperatura, presión o concentraciones) que intervienen en un equilibrio induce un reajuste del sistema para reducir el efecto de dicha alteración y establecer un nuevo estado de equilibrio. Aquí se nos plantean dos situaciones:

- Si se aumenta la temperatura a presión constante, dado que es un proceso exotérmico, el sistema tenderá a desplazarse en el sentido en que la reacción sea un proceso endotérmico, es decir, en este caso hacia los reactivos.
- Si se disminuye la presión a temperatura constante el sistema tenderá a desplazarse hacia produzca un aumento de la presión, es decir hacia donde haya mayor número de moles de gases. En esta reacción todas las sustancias son gases, habiendo 2 en los productos y 5/2 en los reactivos, por lo tanto, en este caso también se desplazará el equilibrio hacia los reactivos.

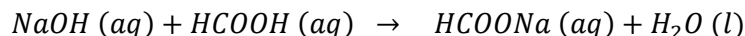
Ejercicio 4.- Se necesitan 60 cm^3 de una disolución 0,1 M de NaOH para reaccionar completamente con 30 cm^3 de una disolución de ácido fórmico diluida. Considerando los volúmenes aditivos:

a. Calcule la molaridad de la disolución diluida de ácido fórmico y su pH. (Hasta 1,0 puntos)

- b. Indique, razonando la respuesta, si el pH al final de la reacción será ácido, básico o neutro.
(Hasta 1,0 puntos)

Datos: $K_a(\text{HCOOH}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$

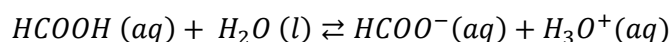
- a. La reacción ácido-base que tiene lugar será la siguiente:



Dado que la relación entre el ácido y la base es 1:1, el número de moles de ácido serán igual al número de moles de la base cuando han reaccionado completamente.

$$V_{\text{ácido}} \cdot M_{\text{ácido}} = V_{\text{base}} \cdot M_{\text{base}} \quad M_{\text{ácido}} = \frac{V_{\text{base}} \cdot M_{\text{base}}}{V_{\text{ácido}}} = \frac{0,060 \text{ L} \cdot 0,1 \text{ M}}{0,030 \text{ L}} = 0,2 \text{ M}$$

El pH le calcularemos considerando el equilibrio de disociación del ácido fórmico, un ácido débil:



Si llamamos x al número de moles por litro que se han disociado del ácido, podemos plantear en la siguiente tabla, los datos que necesitamos:

	HCOOH	HCOO ⁻	H ₃ O ⁺
Condiciones iniciales (mol/L)	0,2	0	0
Variación (mol/L)	x	x	x
Concentración equilibrio (mol/L)	(0,2 - x)	x	x

La constante de acidez del ácido fórmico tendrá la siguiente expresión:

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{x \cdot x}{(0,2 - x)} = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

Tendremos por tanto la siguiente ecuación: $x^2 = 3,6 \cdot 10^{-5} - 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot x$

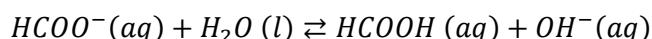
Ordenándola: $x^2 + 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot x - 3,6 \cdot 10^{-5} = 0$ Obteniéndose las siguientes soluciones:

$$x = \frac{-1,8 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{(1,8 \cdot 10^{-4})^2 + 4 \cdot 3,6 \cdot 10^{-5}}}{2} = \frac{-1,8 \cdot 10^{-4} \pm 0,012}{2} \\ = 5,91 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

El valor negativo ($-6,09 \cdot 10^{-3}$) no tendría sentido pues supondría que se formaría ácido fórmico. Por tanto, el pH sería, dado que la concentración de cationes hidronio coincide con el valor de x:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x = -\log(5,91 \cdot 10^{-3}) = 2,23$$

- b. El pH final será básico pues dado que el ácido fórmico y el hidróxido de sodio han reaccionado totalmente, sólo queda al final el anión formiato, procedente de un ácido débil, por lo que producirá una reacción de hidrólisis según se indica:



Como se aprecia en este proceso se producen aniones hidroxilo, con lo que la solución tendrá un carácter básico.

Ejercicio 5.- Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

a. Indique el tipo de hibridación que puede asignarse a cada uno de los átomos de C del siguiente compuesto: $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (Hasta 0,5 puntos)

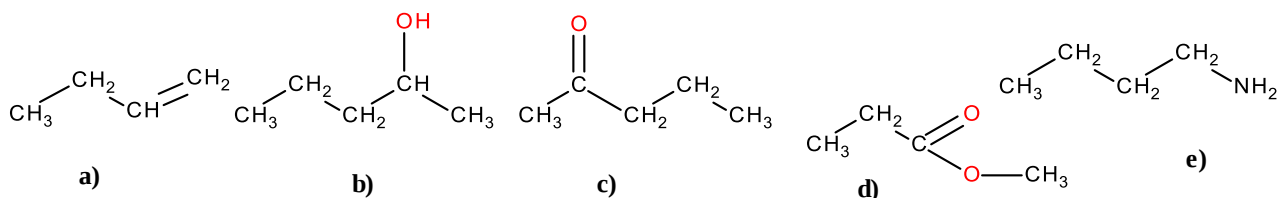
b. Nombre y formule un ejemplo de cada uno de los compuestos siguientes:

a) Alqueno; b) Alcohol; c) Cetona; d) Éster; e) Amina (Hasta 1,5 puntos)

a. El carbono con cuatro enlaces sencillos, al que está unido el grupo OH, presentará una hibridación sp^3 , promocionando un electrón del orbital 2s al orbital 2p vacío y combinando los tres orbitales p con el orbital s, dar lugar a cuatro orbitales híbridos iguales, dirigidos hacia los vértices de un tetraedro.

Los átomos de carbono unidos por un doble enlace presentan una hibridación sp^2 , por combinación en este caso del orbital s y dos orbitales p, dando lugar a tres orbitales híbridos iguales dirigidos hacia los vértices de un triángulo equilátero, siendo por tanto, una estructura plana. La interacción entre dos orbitales sp^2 , uno de cada átomo de carbono, dirigidos en la misma dirección dará lugar al enlace σ , mientras que el enlace π , se forma por la interacción lateral de los dos orbitales p que quedan, cada uno con un electrón, uno de cada átomo de carbono.

Los átomos de carbono unidos por un triple enlace presentan una hibridación sp, por combinación de un orbital s y un orbital p, dando lugar a dos orbitales híbridos iguales situado en la misma dirección, dando lugar a una estructura lineal. La interacción entre dos orbitales sp, uno de cada átomo de carbono, dirigidos en la misma dirección dará lugar al enlace σ , mientras que los dos enlaces π , se formarán por la interacción lateral de cada uno de los dos orbitales p de cada carbono que quedan con un electrón, situándose dichos enlaces π en planos perpendiculares entre sí.



b.

a) but-1-eno b) pentan-2-ol c) pentan-2-ona d) propanoato de metilo
e) butan-1-amina

Junio 2015

Opción A

1.- Dados los elementos Li, Be, N, O y F, responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

- ¿Cuál es el de mayor energía de ionización? (Hasta 0,5 puntos)
- ¿Cuál es el de mayor carácter metálico? (Hasta 0,5 puntos)
- ¿Cuál es el de menor afinidad electrónica? (Hasta 0,5 puntos)
- Entre el átomo de F y el ion F^- , ¿cuál es el de mayor radio? (Hasta 0,5 puntos)

Solución:

a. La energía de ionización es la mínima energía intercambiada en el proceso en el que un átomo en estado gaseoso y en su estado electrónico fundamental pierde un electrón, obteniéndose el ion monovalente, también en estado gaseoso y en su estado electrónico

fundamental. En todos los átomos, es un proceso endotérmico, en el que hay que proporcionar energía al sistema para que se produzca el mismo.

En un periodo, la energía de ionización aumenta a medida que aumenta el número atómico, pues la carga nuclear efectiva es cada vez mayor, dado que va aumentando progresivamente la carga del núcleo y el apantallamiento, aunque aumenta también lo hace en una proporción menor. Al ser mayor la carga nuclear efectiva y teniendo en cuenta también que el último electrón en todos los casos se encuentra en el mismo nivel energético (lo que implica que su distancia al núcleo en principio será similar), la atracción entre el núcleo y el último electrón será cada vez mayor y será, por tanto, necesaria una mayor cantidad de energía para que ese electrón se pierda. La energía de ionización aumenta a lo largo del periodo.

En un grupo, la energía de ionización disminuye al aumentar el número atómico, pues la carga nuclear efectiva es la misma, dado que si bien aumenta el número de protones en el núcleo el apantallamiento también aumenta, contrarrestándole. En cambio, el último electrón ocupa cada vez una posición más alejada del núcleo, con lo que la interacción entre el núcleo y el mismo, será cada vez menor y la energía necesaria para que se pierda dicho electrón disminuirá. La energía de ionización disminuye al descender en un grupo.

Por tanto, en el caso propuesto, en el que todos los elementos pertenecen al segundo periodo, el flúor es el que tiene la energía de ionización mayor.

b. El carácter metálico está ligado a la facilidad con que un átomo neutro pierda los electrones de su capa externa, de hecho condicionado por tanto con su energía de ionización, cuya relación con el sistema periódico ya hemos comentado en el punto anterior. Por tanto, el elemento que tiene una menor energía de ionización será el litio y de ahí que sea el que tenga un carácter metálico mayor.

c. La afinidad electrónica se define como la mínima energía intercambiada en el proceso en que un átomo, en su estado electrónico fundamental y en condiciones estándar, gana un electrón convirtiéndose en el correspondiente ion mononegativo, en condiciones estándar y estado electrónico fundamental. Esta energía se hace más negativa, dentro de un periodo, al aumentar el número atómico pues representa un proceso exotérmico, favorable desde el punto de vista energético, correspondiendo a los halógenos el valor, en términos absolutos, mayor; son los elementos que producen un proceso más exotérmico siendo, por tanto, los que presentan una mayor tendencia a ganar dicho electrón. El elemento que tiene una menor tendencia a ganar electrones es el berilio pues los elementos alcalinotérreos presentan un valor de la afinidad electrónica positivo, teniendo un orbital s completo, lo que determina que tengan menor tendencia a perder dicha configuración con un cierto grado de estabilidad, mientras que en los alcalinos que completarían dicho orbital al ganar un electrón dicho proceso es más favorable desde el punto de vista energético.

d. Tanto el átomo neutro de flúor como su anión correspondiente, tendrían lógicamente, el mismo número de protones en el núcleo y se diferencia en que el anión presentaría un electrón más en su capa externa (completando los orbitales 2p), por tanto, el anión presentaría un apantallamiento mayor al tener un electrón más que apantallaría, por lo que su carga nuclear efectiva sería ligeramente menor y, teniendo en cuenta que el último electrón estaría situado en ambos casos en un orbital 2p, el radio del anión sería mayor, al estar menos atraído dicho último electrón por parte del núcleo.

2.- El FeSO_4 se obtiene por reacción de hierro con ácido sulfúrico. Si se hacen reaccionar 5,0 g de hierro con 30,0 mL de disolución de ácido sulfúrico del 30 % y densidad $1,22 \text{ g mL}^{-1}$:

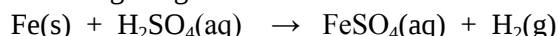
a. Escriba la reacción que tiene lugar y ajústela. (Hasta 0,4 puntos)

b. ¿Cuál es el reactivo limitante? ¿Qué masa del reactivo que está en exceso no reacciona? (Hasta 1,0 puntos)

c. ¿Qué volumen de hidrógeno medido a 50°C y 3 atmósferas de presión se obtendría si el rendimiento del proceso es del 85 %? (Hasta 0,6 puntos)

Solución:

a. La reacción que tiene lugar será la oxidación del hierro metálico y la reducción del catión hidrógeno a hidrógeno gas:



b. Para determinar cuál es el reactivo limitante tenemos que calcular el número de moles de ambos reactivos y ver cuál está en defecto respecto de su relación estequiométrica, en este caso 1:1.

En el caso del hierro, obtendremos el número de moles que se hacen reaccionar a través de su masa molar ($55,85 \text{ g mol}^{-1}$):

$$5,0 \text{ g Fe} \times \frac{1 \text{ mol átomos Fe}}{55,85 \text{ g Fe}} = 0,090 \text{ mol átomos de Fe}$$

En el caso del ácido sulfúrico, partiendo del volumen dado, a través de la densidad calcularemos la masa de dicha disolución, con la riqueza obtendremos la masa de ácido sulfúrico, y con la masa molar del ácido sulfúrico ($M_r = 32,06 + 16,00 \times 4 + 1,01 \times 2 = 98,08$) que es de $98,08 \text{ g mol}^{-1}$, obtendremos el número de moles de ácido sulfúrico que se ponen a reaccionar:

$$30,0 \text{ mL disolución} \times \frac{1,22 \text{ g disolución}}{1 \text{ mL disolución}} \times \frac{30 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g disolución}} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98,08 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = 0,112 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

Por tanto, dada la relación estequiométrica (1:1), el ácido sulfúrico está en exceso y el reactivo limitante es el hierro.

De ácido sulfúrico sobrarán, por tanto, $0,112 \text{ mol} - 0,090 \text{ mol} = 0,022 \text{ mol}$, y su masa, a través de su masa molar será:

$$0,022 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \times \frac{98,08 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 2,16 \text{ g de H}_2\text{SO}_4$$

Si se entiende como reactivo la disolución de ácido sulfúrico empleada, la masa correspondiente a través de su riqueza, sería:

$$2,16 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \times \frac{100 \text{ g disolución}}{30 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = 7,2 \text{ g sobrarían de la disolución de ácido sulfúrico.}$$

c. Dado que la relación estequiométrica entre el hierro y el hidrógeno gas es también 1:1, se obtendrían $0,090 \text{ mol}$ de dicho gas con un rendimiento del 100 %. Dado que es del 85 %, se obtendrían realmente el número de moles:

$$0,090 \text{ mol teóricas H}_2 \times \frac{85 \text{ mol reales}}{100 \text{ mol teóricas}} = 0,077 \text{ mol reales H}_2$$

El correspondiente volumen de hidrógeno gas se calculará con la ecuación de los gases ideales (convirtiendo los grados centígrados en kelvin):

$$pV = nRT, \text{ y despejando el volumen: } V = \frac{nRT}{p} = \frac{0,077 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 323 \text{ K}}{3 \text{ atm}} = 0,68 \text{ dm}^3$$

3.- Se introducen 100 g de PCl_5 en un recipiente cerrado de 5 L de capacidad en el que previamente se ha hecho el vacío. Cuando se calienta a 300°C se establece el siguiente equilibrio:



Calcule:

a. Los valores de las constantes K_c y K_p si la presión total en el equilibrio es de 5 atmósferas . (Hasta 1,5 puntos)

b. ¿Hacia dónde se desplazaría el equilibrio si aumentara la presión total por introducción de un gas inerte? (Hasta 0,5 puntos)

Solución:

a. En primer lugar calcularemos el número de moles de pentacloruro de fósforo que se han puesto inicialmente a reaccionar a través de su masa molar ($M_r = 30,97 + 35,45 \times 5 = 208,22$) que será $208,22 \text{ g mol}^{-1}$

$$100 \text{ g PCl}_5 \times \frac{1 \text{ mol PCl}_5}{208,22 \text{ g PCl}_5} = 0,48 \text{ mol PCl}_5$$

Siendo x el número de moles de pentacloruro de fósforo que reaccionan para alcanzar el equilibrio, podemos plantear en el siguiente esquema los cambios que se producen:

	$\text{PCl}_5(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{PCl}_3(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Condiciones iniciales / mol	0,48		0		0
Variación / mol	x		x		x
Equilibrio / mol	$0,48 - x$		x		x
Concentración equilibrio / mol dm^{-3}	$\frac{0,48-x}{5}$		$\frac{x}{5}$		$\frac{x}{5}$

Conociendo la presión total en el equilibrio (5 atm), la temperatura (300 °C o 573 K) y el volumen (5L), podemos calcular el número de moles totales en el equilibrio a partir de la ecuación de los gases ideales:

$$pV = nRT, \text{ y despejando } n = \frac{pV}{RT} = \frac{5 \text{ atm} \times 5 \text{ dm}^3}{0,082 \text{ atm dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 573 \text{ K}} = 0,532 \text{ mol}$$

Y habíamos deducido que el número de moles en el equilibrio eran:

$$0,48 \text{ mol} - x + x + x = 0,48 + x = 0,532 \text{ mol}$$

De donde: $x = 0,052 \text{ mol}$. La expresión de la constante de equilibrio será:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{x}{5} \times \frac{x}{5}}{\frac{0,48-x}{5}} = \frac{0,052^2}{5(0,48-0,052)} = 1,26 \times 10^{-3}$$

K_p está relacionado con K_c a través de la expresión: $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$, donde Δn es la diferencia entre la suma de los coeficientes estequiométricos de los productos y la suma de los de los reactivos, en este caso, $\Delta n = 1$. Por tanto, $K_p = 1,26 \times 10^{-3} \times 0,082 \text{ atm dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 573 \text{ K} = 0,0594$

b. La introducción de un gas inerte, no modifica el equilibrio pues aumentando la presión total, las presiones parciales (p_i) de los diferentes componentes de la mezcla no se modifican, pues también cambia, disminuyendo, la fracción molar (χ_i) de dichos componentes dado que dichas magnitudes se relacionan a través de la expresión: $p_i = \chi_i p_T$

4.- A 25 °C, el producto de solubilidad del PbI_2 es de $1,4 \cdot 10^{-8}$:

- Calcule la solubilidad de dicha sal y exprésela en mg/L. (Hasta 1,0 puntos)
- Calcule las concentraciones molares de los iones I^- y Pb^{2+} en una disolución saturada de PbI_2 . (Hasta 0,5 puntos)
- Explique, cualitativamente, cómo afectaría a la solubilidad de dicha sal la adición de NaI. (Hasta 0,5 puntos)

Solución:

a. El yoduro de plomo(II) es una sal poco soluble que presenta un equilibrio con sus iones disueltos como sigue: $\text{PbI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{I}^{-}(\text{aq})$

Representando por s la solubilidad molar de dicha sal (número máximo de moles disueltas por dm^3 , es decir, en una disolución saturada de la sal), según la estequiometría de dicho equilibrio, por cada s moles disueltas, se tendrán s moles del catión y $2s$ moles del anión. El producto de solubilidad, constante de dicho equilibrio, será:

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^{-}]^2 = s \times (2s)^2 = 4s^3 = 1,4 \times 10^{-8}$$

Por tanto:

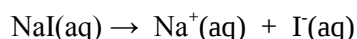
$$s = \sqrt[3]{\frac{1,4 \times 10^{-8}}{4}} = 1,52 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Para expresar la solubilidad en mg/L , usaremos la masa molar de dicha sal ($M_r = 207,2 + 2 \times 126,90 = 461,0$) que será $461,0 \text{ g mol}^{-1}$:

$$1,52 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \times \frac{461,0 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,700 \text{ g/L}$$

b. Como se ha comentado antes en una disolución saturada de la sal habrá s moles disueltas por litro y según la estequiometría del equilibrio: $[\text{Pb}^{2+}] = s = 1,52 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; y para el anión: $[\text{I}^{-}] = 2s = 2 \times 1,52 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} = 3,04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

c. El yoduro de sodio es una sal que se encuentra totalmente disociada en su solución acuosa:



Por tanto, si añadimos yoduro de sodio a una disolución saturada de yoduro de plomo(II), el equilibrio se desplazará hacia la izquierda (la sal sin disociar), pues hemos aumentado la concentración de uno de los productos de dicho equilibrio (el catión sodio), con lo que según el principio de Le Chatelier, el sistema reacciona contrarrestando la acción que modifica dicha situación de equilibrio para alcanzar una nueva situación de equilibrio: en este caso hemos aumentado la concentración de catión sodio, por lo que el sistema tiende a reducir dicha concentración desplazándose hacia la izquierda, lo que supone que la sal se disuelve menos, se hace más insoluble, disminuyendo el valor de su solubilidad.

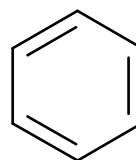
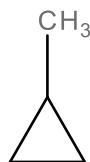
5.- Responda a las siguientes cuestiones:

a. Formule los compuestos: etil propil éter, metil-ciclopropano; benceno; butanamida; 2-pentino. (Hasta 1,0 puntos)

b. Nombre los siguientes compuestos: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$; $\text{CH}_3\text{-NH}_2$; $\text{CH}_3\text{-CHO}$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$; $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_3$ (Hasta 1,0 puntos)

Solución:

a. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$;



$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CONH}_2$; $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_3$

b. 2-pentino (o pent-2-eno); metilamina; etanal (o acetaldehído); ácido butanoico, etanoato de metilo (o acetato de metilo).

Opción B

1.- Considere las especies químicas de fórmula: C_2H_6 , KBr, Na, C(diamante) y NH_3 y responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

- a. ¿Cuál es la especie conductora en estado fundido pero no en sólido? (Hasta 0,5 puntos)
- b. ¿Cuál es la especie de mayor punto de fusión? (Hasta 0,5 puntos)
- c. ¿Cuál puede presentar enlaces de hidrógeno? (Hasta 0,5 puntos)
- d. ¿Qué especie es la de menor punto de fusión y ebullición? (Hasta 0,5 puntos)

Solución:

a. El KBr es una sustancia iónica formada por un elemento, Br, con gran tendencia a captar un electrón (tiene una afinidad electrónica muy exotérmica) y un elemento, Na, con una energía de ionización muy baja, cediendo por tanto su único electrón de su capa externa con gran facilidad. Da lugar a una red cristalina formada por cationes potasio y aniones bromuro sólida que no conduce la corriente eléctrica en estado sólido pues si bien presenta las cargas de los iones, estos están situados en posiciones fijas en la red tridimensional que forman, solamente con cierto movimiento de vibración alrededor de dichas posiciones. En estado fundido, en cambio, dichos iones ya disponen de cierta capacidad de movimiento, lo que determina que conduzcan la corriente eléctrica.

El sodio es un metal, sólido, que sí conduce la corriente eléctrica en estado sólido; el C(diamante) es un sólido que presenta una estructura tridimensional con enlaces covalentes entre los átomos de carbono, cada uno enlazado a otros cuatro con estructura tetraédrica lo que determina que tampoco conduzca la corriente eléctrica en estado sólido ni en estado fundido, al igual que el etano y el amoníaco que son sustancias covalentes, en las que los electrones de valencia forman los enlaces covalentes entre los distintos átomos, o como en el caso del nitrógeno se presentan como pares electrónicos libres, sin compartir.

b. El mayor punto de fusión corresponde al C(diamante), los compuestos covalentes atómicos presentan estructuras tridimensionales formadas por enlaces covalentes entre los átomos que la constituyen dando lugar a estructuras de alta estabilidad y por tanto puntos de fusión muy elevados.

c. Los enlaces de hidrógeno son interacciones intermoleculares muy intensas que se presentan entre moléculas con enlaces muy polares, en concreto, los formados por el átomo con el núcleo más pequeño, el hidrógeno, y los átomos de mayor electronegatividad (F, O y N), lo que da lugar a enlaces muy polares, produciéndose interacciones muy intensas entre los polos positivos de unas moléculas y los negativos de otras. Por tanto, es el amoníaco el único que puede presentar enlaces de hidrógeno.

d. El etano presenta el menor punto de fusión y de ebullición, pues tanto los compuestos covalentes atómicos (C, diamante), los metálicos (Na) como los iónicos (KBr) dan lugar a estructuras tridimensionales resultantes de la interacción entre los átomos que les forman mediante enlaces covalentes, interacciones entre los átomos positivos y los electrones deslocalizados o los cationes y aniones de su estructura, respectivamente.

Los compuestos covalentes tienen menores puntos de fusión y ebullición pues las interacciones intermoleculares son menores, originando que requieran menor energía para vencer estas interacciones y pasar de sólido a líquido o de éste a gas. Pero el amoníaco como ya se comentó en la respuesta anterior presenta enlaces de hidrógeno, que son las interacciones intermoleculares más fuertes, originando por tanto puntos de fusión y de ebullición superiores a los del etano, que aunque presente enlaces C-H ligeramente polares, por las estructuras tetraédricas del carbono se origina que sea un molécula apolar, que solamente presentará como interacciones intermoleculares fuerzas de dispersión o de London, que sin otras grandes diferencias entre las moléculas, determinará que sus fuerzas intermoleculares sean

sensiblemente menores que en el caso del amoníaco y, por tanto, sea el etano el que presente menor punto de fusión y de ebullición.

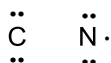
2.- Conteste razonadamente las siguientes cuestiones:

- ¿Qué es una estructura de Lewis? (Hasta 0,5 puntos)
- ¿A qué tipo de compuestos se aplica? (Hasta 0,3 puntos)
- ¿Qué es un enlace covalente dativo? (Hasta 0,2 puntos)
- Deduzca y dibuje la estructura de Lewis del trióxido de azufre y explique las características de los enlaces entre el azufre y los átomos de oxígeno en este óxido. (Hasta 1,0 puntos)

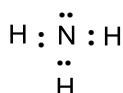
Solución:

a. Una estructura de Lewis es una representación de los átomos que intervienen en una molécula con sus electrones de valencia representados por parejas de puntos (si es posible) y representando los enlaces covalentes que se forman entre los átomos como pares de puntos a partir de un electrón compartido por cada uno de los átomos que le forman. Los enlaces dobles o triples entre átomos se representan acumulando dos puntos por cada nuevo enlace.

Así el carbono (cuatro electrones en su capa externa) o el nitrógeno (cinco electrones en su caso) se representarían por:

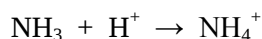


Y el amoníaco:

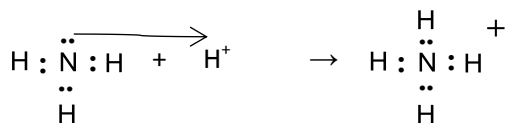


b. Se aplica a los compuestos covalentes.

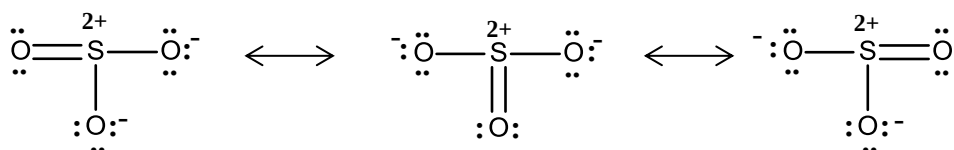
c. Un enlace covalente dativo es aquel enlace covalente en que los dos electrones que dan lugar al enlace covalente provienen del mismo átomo, en lugar de aportar cada átomo que forma el enlace covalente uno cada uno. Así, por ejemplo, en el catión amonio (NH_4^+) que podemos plantear que se origina a partir de amoníaco y un catión hidrógeno:



El último enlace carbono-hidrógeno se forma a partir del par electrónico libre del nitrógeno en el amoníaco y el catión hidrógeno que no tiene electrones:



d. Tanto el azufre como el oxígeno presentan seis electrones en su capa externa, por tanto se dispone de 24 electrones. Teniendo en cuenta que deberíamos tener 32 electrones, se formarán 4 enlaces, empleando 8 electrones de los 24 que había. Los 16 restantes, darán lugar a 8 pares de electrones libres sobre los átomos de oxígeno que es más electronegativo. La estructura será la siguiente, que presentará tres estructuras canónicas de resonancia:



Esto nos lleva a determinar que los enlaces entre el oxígeno y el azufre, serán iguales los tres, correspondiendo a un enlace intermedio entre el enlace sencillo y el enlace doble.

3.- Se almacena propano, C_3H_8 , en una cisterna para utilizarlo como combustible:

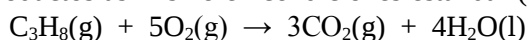
- Calcule su entalpía estándar de combustión. (Hasta 0,5 puntos)
- Calcule la energía que se desprenderá al quemar 1 m^3 de dicho combustible gaseoso medido en condiciones normales de presión y temperatura. (Hasta 1,0 puntos)
- Sin hacer cálculos, y considerando que el H_2O producto de la combustión está en estado líquido, ¿cuál sería previsiblemente el signo de la variación de entropía? (Hasta 0,5 puntos)

Datos:

$\Delta H_f^\circ(C_3H_8)(g) = -103,8\text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ(CO_2)(g) = -393,5\text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ(H_2O)(l) = -285,8\text{ kJ/mol}$.

Solución:

a. La reacción de combustión es la reacción de 1 mol de propano con oxígeno, ambos en condiciones estándar, originando los productos asimismo en condiciones estándar (en este caso dióxido de carbono y agua):



Cuando se aplica la ley de Hess para calcular la entalpía de una reacción a partir de las entalpías de formación, dado que éstas se definen a partir de la formación de un mol de la sustancia a partir de los elementos que la forman, a los que se atribuye una entalpía cero, se deduce la fórmula siguiente de carácter general:

$$\Delta H^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum m \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}$$

Donde n y m son los coeficientes estequiométricos de los productos y los reactivos de la ecuación ajustada. Por tanto, en nuestro caso tendremos:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 3 \times (-393,5\text{ kJ mol}^{-1}) + 4 \times (-285,8\text{ kJ mol}^{-1}) - (-103,8\text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= -2219,9\text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

b. Teniendo en cuenta que consideramos las condiciones normales como presión 1 atm y temperatura, 0°C , 1 mol de cualquier gas, considerado ideal, ocupa 22,4 L. Por tanto, 1 m^3 , o 1000 L, contendrán un número de moles:

$$1000\text{ L} \times \frac{1\text{ mol}}{22,4\text{ L}} = 44,64\text{ mol}$$

Como en la combustión de un mol se desprenden 2219,9 kJ, cuando se queme 1 m^3 se desprenderán:

$$44,64\text{ mol} \times \frac{2219,9\text{ kJ}}{1\text{ mol}} = 99\,102,7\text{ kJ se desprenderán}$$

c. La entropía mide el grado de desorden de una reacción química, de forma que si aumenta la entropía en una reacción, aumenta el desorden del sistema. Considerando que el estado gaseoso presenta el grado mayor de desorden, al estar formado por partículas que se mueven sin ningún tipo de interacción entre ellas, mientras que el estado líquido supone un grado mayor de orden, pues hay cierto tipo de interacciones entre las partículas que se mueven pero con un grado de libertad menor, en esta reacción en concreto, pasamos de tener entre los reactivos 6 moles de gases, mientras que entre los productos sólo tenemos tres moles de gas pero tenemos cuatro de líquido lo que supone que el sistema ha variado hacia un mayor orden o menor desorden, es decir que la entropía habrá disminuido, con lo que el signo de la variación de entropía debería ser negativo.

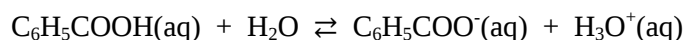
4.- Se prepara una disolución de concentración 0,5 M de ácido benzoico ($C_6H_5\text{-COOH}$):

- ¿Cuál será el valor del pH de la disolución? (Hasta 1,0 puntos)
- ¿Cuál sería el grado de disociación del ácido? (Hasta 0,5 puntos)
- Calcule la concentración de una disolución de HCl cuyo pH sea igual a 2. (Hasta 0,5 puntos)

Dato: K_a (ácido benzoico) = $6,5 \cdot 10^{-5}$

Solución:

a. El ácido benzoico es un ácido débil tal como se representa en la siguiente ecuación química:



Equilibrio cuya constante de acidez vendrá expresada por:

$$K_a = \frac{[C_6H_5COO^-][H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]}$$

Siendo x el número de moles por dm^3 que reaccionan de ácido benzoico, podemos plantear la siguiente tabla:

	$C_6H_5COOH(aq)$	H_2O	$C_6H_5COO^-(aq)$	$H_3O^+(aq)$
Condiciones iniciales / $mol\ dm^{-3}$	0,5		0	0
Variación / $mol\ dm^{-3}$	x		x	x
Equilibrio / $mol\ dm^{-3}$	$0,5 - x$		x	x

Sustituyendo en la constante, quedaría:

$$K_a = \frac{x \times x}{0,5 - x} = \frac{x^2}{0,5 - x} = 6,5 \times 10^{-5}$$

$$x^2 = 3,25 \times 10^{-5} - 6,5 \times 10^{-5}x$$

$$x^2 + 6,5 \times 10^{-5}x - 3,25 \times 10^{-5} = 0$$

$$x = \frac{-6,5 \times 10^{-5} \pm \sqrt{(6,5 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 3,25 \times 10^{-5}}}{2} = \frac{-6,5 \times 10^{-5} \pm 1,14 \times 10^{-2}}{2}$$
$$= \frac{5,67 \times 10^{-3}}{-5,73 \times 10^{-3}}$$

El valor negativo no tiene sentido pues para ello debería haber inicialmente cierta cantidad de productos. Según el esquema x (en $mol\ dm^{-3}$) equivale a la concentración de catión oxonio en el equilibrio, $[H_3O^+]$, si tenemos en cuenta que el pH se define como:

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(5,67 \times 10^{-3}) = 2,25$$

b. El grado de disociación se define como la relación entre el número de moles disociadas y el número de moles iniciales (o la relación entre las concentraciones correspondientes):

$$\alpha = \frac{n_{disociadas}}{n_{iniciales}} = \frac{5,67 \times 10^{-3}\ mol\ dm^{-3}}{0,5\ mol\ dm^{-3}} = 1,13 \times 10^{-2}$$

Si se expresa, como suele ser habitual, en tanto por ciento, el grado de disociación sería del 1,13%.

c. El ácido clorhídrico es un ácido fuerte que en disoluciones acuosas, no concentradas, se disocia totalmente según la ecuación:



Si el pH fuera 2, la concentración de iones oxonio sería:

$$[H_3O^+] = 1 \times 10^{-2}\ mol\ dm^{-3}$$

Según la ecuación química, cada mol de ácido clorhídrico origina un mol de catión oxonio, por tanto, la concentración de una disolución de ácido clorhídrico que tenga por pH 2, debe ser de $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

5.- Al reaccionar Mg con ácido nítrico (HNO_3) se obtienen como productos de reacción, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, dióxido de nitrógeno (NO_2) y agua.

a. Escriba las semirreacciones de oxidación y reducción. Indique cuál es la especie oxidante y cuál la reductora.

(Hasta 0,8 puntos)

b. Ajuste las reacciones iónica y molecular por el método del ion-electrón. (Hasta 0,8 puntos)

c. Calcule el potencial de la pila en condiciones estándar. (Hasta 0,4 puntos)

Datos: $E^\circ (\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$; $E^\circ (\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = 0,78 \text{ V}$.

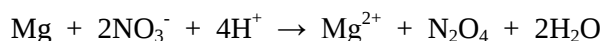
Solución:

a. El nitrógeno es el elemento que se reduce pues pasa de un número de oxidación de cinco en el ácido nítrico a 4 en el dióxido de nitrógeno, por tanto la especie oxidante es el ácido nítrico. El magnesio se oxida, pues pasa de un número de oxidación cero en el metal a +2 en el nitrato de magnesio. Las semirreacciones correspondientes serán las siguientes:

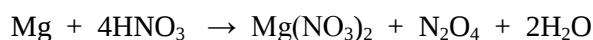
semirreacción de oxidación: $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$

semirreacción de reducción: $2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

b. Dado que en las dos semirreacciones se intercambian dos electrones, las podemos sumar directamente, con lo que obtendríamos:



Que correspondería a la ecuación iónica ajustada. La ecuación molecular ajustada se obtendrá al reconstruir las moléculas que intervienen en la reacción:



Como el catión magnesio se obtiene como nitrato, se han tenido que añadir dos moléculas más de nitrato de las que proporciona el ajuste, correspondiendo también de este modo con los cuatro cationes hidrógeno que se obtenían en dicho ajuste; esos dos nitratos de más no sufren la reducción de ahí que no aparecieran en el ajuste redox.

c. Se nos proporcionan los potenciales estándar de reducción de los pares redox, el de potencial más alto se reduce, oxidándose el otro. El potencial de la pila formada por estos dos pares redox, se obtendría a partir de la expresión:

$$\varepsilon_{\text{pila}}^\circ = \varepsilon_{\text{cátodo}}^\circ - \varepsilon_{\text{ánodo}}^\circ = + 0,78 \text{ V} - (-2,37 \text{ V}) = + 3,15 \text{ V}$$

SEPTIEMBRE 2015

BLOQUE A

1. En relación con la energía de ionización, I:

a. Definición y unidades en las que se expresa.

(Hasta 0,8 puntos)

b. Variación periódica de los valores de I.

(Hasta 0,8 puntos)

c. Razone cuáles son los elementos del segundo periodo con mayor y menor energía de ionización.

(Hasta 0,4 puntos)

Solución:

a. La energía de ionización es la mínima energía intercambiada cuando un átomo de un elemento en estado gaseoso y en su estado electrónico fundamental pierde un electrón, obteniéndose el ion monopositivo en estado gaseoso y estado electrónico fundamental. Como se ha indicado es una energía y se expresa en unidades de energía, julios (J) o múltiplos (kJ). En general, se utiliza como referencia un mol de átomos, con lo que la energía de ionización viene dada en kJ mol^{-1} .

b. A medida que nos desplazamos en un periodo (aumentando el número atómico) la energía de ionización disminuye. Esto se debe a que, la carga nuclear efectiva aumenta, al irse añadiendo un protón al núcleo y el apantallamiento de los electrones, que también va aumentando, no contrarresta el aumento de carga positiva. Además los electrones se van introduciendo dentro de la misma capa, si bien van cambiando los orbitales (del s al p) pero no varía significativamente la distancia al núcleo, con lo cual el último electrón es atraído más por el núcleo y, por tanto, se necesita más energía para que el átomo le pierda.

A lo largo de un grupo (aumentando el número atómico) la energía de ionización disminuye pues la carga nuclear efectiva no varía, al compensarse la diferencia de protones con el aumento del apantallamiento correspondiente a electrones del kernel, la estructura electrónica interna. Pero el último electrón se encuentra cada vez en una capa externa de número cuántico principal más alto, con lo que el tamaño del orbital, y por tanto la distancia al núcleo es cada vez mayor, con el que éste le atraerá menos y se necesitará menos energía para que el átomo le pierda.

c. De acuerdo con el razonamiento anterior, el elemento del segundo periodo con mayor energía de ionización será el neón y el de menor energía de ionización será el litio.

2. Los valores de los momentos dipolares de las siguientes moléculas gaseosas son:

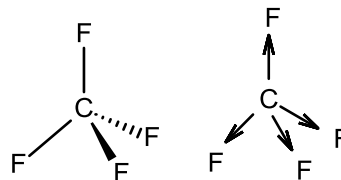
Molécula	CF_4	NH_3	BF_3	SO_2
μ (D)	0	1,5	0	1,6

- a. Interprete estos valores en función de la estructura de cada molécula. (Hasta 0,8 puntos)
b. Justifique el tipo de hibridación empleada por el átomo central. (Hasta 0,4 puntos)
c. Explique la naturaleza de las fuerzas intermoleculares presentes en cada caso. (Hasta 0,8 puntos)

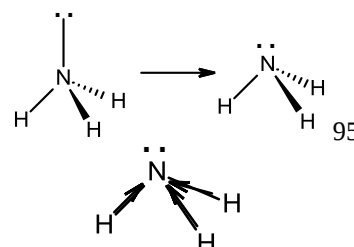
Solución:

a. Deducimos la estructura de las moléculas a partir del método de repulsión de los pares electrónicos del nivel de valencia que nos indica que el átomo central de las moléculas dispondrá los pares electrónicos enlazantes y no enlazantes, o libres, de forma que las repulsiones entre ellos se minimicen, adoptando posiciones lo más alejadas posibles.

De acuerdo con esto, el tetrafluoruro de carbono presentará una estructura tetraédrica pues el carbono con cuatro electrones en su capa externa compartirá uno con cada uno de los átomos de flúor, estableciéndose cuatro enlaces sencillos, que se alejarán lo más posible, lo que significa que adopten dicha estructura. Los enlaces C-F son polares pues presentan distinta electronegatividad, con el polo negativo en el flúor que tiene un valor mayor. Pero la distribución tetraédrica determina que esos cuatro vectores iguales dirigidos hacia los vértices de un tetraedro se anulen y la molécula sea apolar.

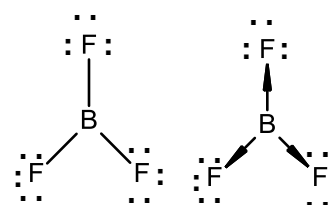


El nitrógeno del amoníaco presenta cinco electrones en su capa externa formando tres enlaces sencillos con cada uno

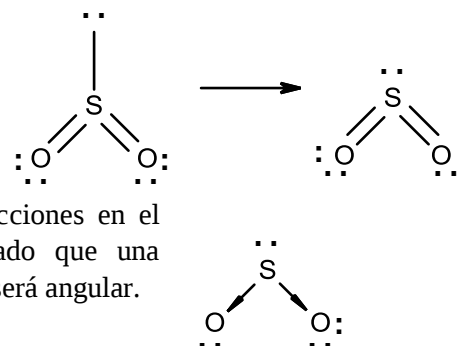


de los hidrógenos al compartir un electrón con ellos. Por tanto, presentará tres enlaces sencillos y un par electrónico libre, con lo cual también son cuatro direcciones que se tienen que disponer en el espacio lo más alejadas posibles, con lo que se adopta una distribución inicial tetraédrica, pero dado que una de esas direcciones está ocupada por un par electrónico libre, la estructura será piramidal trigonal. Los enlaces también serán polares, con el polo negativo en el nitrógeno, más electronegativo que el hidrógeno. Pero aquí tenemos tres vectores iguales dirigidos desde un vértice hacia los otros tres, con lo cual no se anulan y la molécula será polar.

El boro del trifluoruro de boro tiene tres electrones, que darán lugar a tres enlaces sencillos compartiendo un electrón con cada uno de los átomos de flúor. Por tanto, sólo tenemos tres direcciones con enlaces, que adoptarán una disposición plana trigonal, con el boro en el centro del triángulo. Los enlaces B-F serán polares, con el polo negativo en el flúor que es más electronegativo. Tendremos pues tres vectores iguales dirigidos hacia los vértices de un triángulo equilátero, que por lo tanto, se anularán, y la molécula será apolar.



En el dióxido de azufre tanto el azufre como el oxígeno tienen seis electrones en la capa externa, por lo que cada oxígeno formará dos enlaces al compartir dos electrones con otros dos del azufre, y a éste le quedarán un par electrónico libre, pudiendo formar un octeto expandido por tener orbitales d en el tercer nivel. Por tanto, tendrá que distribuir tres direcciones en el espacio, adoptando una disposición plana trigonal, pero dado que una dirección está ocupada por el par electrónico libre, su estructura será angular.



b. En el tetrafluoruro de carbono, el carbono presenta una hibridación sp^3 mediante la que forma cuatro orbitales híbridos sp^3 , con un electrón cada uno de ellos, que adoptan una estructura tetraédrica con el átomo de carbono en el centro de dicho tetraedro, formando cuatro enlaces sencillos al compartir un electrón con cada uno de los átomos de flúor.

El nitrógeno del amoníaco, con cinco electrones en su capa externa también presenta una hibridación sp^3 , con tres orbitales híbridos con un electrón cada uno y un cuarto con un par electrónico libre. Adoptan también una disposición tetraédrica, pero con solo tres enlaces sencillos al compartir un electrón con cada uno de los tres átomos de hidrógeno, la estructura de la molécula será piramidal trigonal.

El boro del trifluoruro de boro sólo presenta tres electrones en su capa externa ($1s^2 2s^2 2p^1$), un electrón del orbital $2s$ se promociona a un orbital $2p$ vacío, y permite que el boro presente una hibridación sp^2 , que origina tres orbitales híbridos sp^2 , con un electrón cada uno de ellos, que originan tres enlaces sencillos compartiéndolos con otro electrón de cada uno de los tres átomos de flúor, dando lugar a la estructura plana trigonal.

El azufre del dióxido de azufre presenta una hibridación sp^2 , con una distribución plana triangular, al igual que el trifluoruro de boro, pero como una dirección está ocupada por un orbital híbrido con un par electrónico libre, da lugar a una estructura angular.

c. El tetrafluoruro de carbono y el trifluoruro de boro que son apolares presentarán únicamente fuerzas de Van der Waals de dispersión o de London, en las que dipolos instantáneos inducen otros dipolos en moléculas próximas, dan lugar a interacciones entre dipolos breves y en consecuencia poco intensas.

El dióxido de azufre siendo polar, presentará fuerzas intermoleculares de Van der Waals de tipo dipolo-dipolo, más intensas que las anteriores pues todas las moléculas son dipolos de por sí, interaccionando entre ellas.

El amoníaco, presenta enlaces N-H, lo que dará lugar a que se produzcan fuerzas intermoleculares de tipo enlace de hidrógeno, que son interacciones entre los dipolos de dichas moléculas pero mucho más intensas que las anteriores, por la gran polaridad de dichos enlaces, dado que se forman entre el átomo más pequeño, el hidrógeno, y los elementos más electronegativos (F, O y N).

3. Conteste razonadamente las siguientes cuestiones:

a. Explique cómo se puede predecir si una reacción ocurrirá de forma espontánea en función de los valores de ΔH° y ΔS° . (Hasta 1,2 puntos)

b. Los valores ΔS° y ΔH° para la descomposición térmica de un óxido de nitrógeno según la reacción $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ son, respectivamente, $75,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $43,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Determine a partir de qué temperatura la reacción anterior se producirá espontáneamente. (Hasta 0,8 puntos)

Solución:

a. Una reacción será espontánea si el valor de la variación de la energía libre o de Gibbs para dicha reacción es negativa. Esta variación está relacionada con las variaciones de entalpía y entropía a través de la expresión: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$.

Por tanto, si es un proceso exotérmico ($\Delta H^\circ < 0$) y en él aumenta el desorden ($\Delta S^\circ > 0$), será siempre espontánea pues los dos sumandos serán negativos.

Si disminuye el desorden ($\Delta S^\circ < 0$), dado que el valor de esta variación de entropía es bastante menor en general que la variación de entalpía (ésta se mide en kJ y la entropía en J), será espontánea en un amplio rango de temperaturas, en general, dejando de ser espontánea a temperaturas altas, en los que el segundo sumando, positivo, supere al primero.

En procesos endotérmicos ($\Delta H^\circ > 0$) en los que disminuya el desorden ($\Delta S^\circ < 0$) los dos sumandos serán positivos y a ninguna temperatura será espontánea.

Cuando aumente el desorden ($\Delta S^\circ > 0$), el segundo sumando será negativo, y teniendo en cuenta lo comentado anteriormente, sólo será espontánea en general a temperaturas altas, en las que dicho segundo sumando, negativo, consiga ser mayor que el primero.

b. El valor de la variación de la energía libre vendrá dado por la expresión: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$, en este caso en particular, tendremos:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 43,9 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - T 75,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0$$

Igualamos a cero dicha expresión para calcular a qué temperatura dicha reacción estaría en equilibrio, obteniéndose un valor:

$$T = \frac{43,9 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{75,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = 583,8 \text{ K}$$

Por tanto, a partir de esta temperatura la variación de energía libre será negativa y la reacción será espontánea.

4. Conteste razonadamente las siguientes cuestiones:

a. Escriba el equilibrio de ionización en agua del ácido fluorhídrico. Si el valor de K_a , a 25 °C, es igual a $1,1 \cdot 10^{-3}$, calcule el pH de una disolución 0,02 M de ácido fluorhídrico.

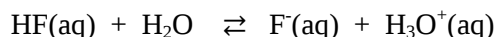
(Hasta 1,0 puntos)

b. Calcule el grado de disociación del ácido acético 0,05 M sabiendo que su K_a es $1,8 \cdot 10^{-5}$.

(Hasta 1,0 puntos)

Solución:

a. El equilibrio de ionización en agua del ácido fluorhídrico será el siguiente:



La constante de acidez vendrá dada por la expression:

$$K_a = \frac{[\text{F}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]}$$

Siendo x el número de moles por dm^3 que reaccionan de ácido fluorhídrico, podemos plantear la siguiente tabla:

	$\text{HF(aq)} + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{F}^-(\text{aq})$	+	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
Condiciones iniciales / mol dm^{-3}	0,02		0		0
Variación / mol dm^{-3}	x		x		x
Equilibrio / mol dm^{-3}	$0,02 - x$		x		x

Sustituyendo en la constante, quedaría:

$$K_a = \frac{x \times x}{0,02 - x} = \frac{x^2}{0,02 - x} = 1,1 \times 10^{-3}$$

$$x^2 = 2,2 \times 10^{-5} - 1,1 \times 10^{-3}x$$

$$x^2 + 1,1 \times 10^{-3}x - 2,2 \times 10^{-5} = 0$$

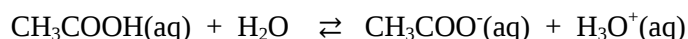
$$x = \frac{-1,1 \times 10^{-3} \pm \sqrt{(1,1 \times 10^{-3})^2 + 4 \times 2,2 \times 10^{-5}}}{2} = \frac{-1,1 \times 10^{-3} \pm 9,45 \times 10^{-3}}{2}$$

$$= \frac{4,17 \times 10^{-3}}{-5,27 \times 10^{-3}}$$

El valor negativo no tiene sentido pues para ello debería haber inicialmente cierta cantidad de productos. Según el esquema x (en mol dm^{-3}) equivale a la concentración de catión oxonio en el equilibrio, $[\text{H}_3\text{O}^+]$, si tenemos en cuenta que el pH se define como:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(4,17 \times 10^{-3}) = 2,38$$

b. El equilibrio de ionización en agua del ácido acético será el siguiente:



La constante de acidez vendrá dada por la expression:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Siendo α el grado de disociación que es la relación entre el número de moles disociadas y el número de moles iniciales:

$$\alpha = \frac{n_{\text{disociadas}}}{n_{\text{iniciales}}}; \text{el número de moles disociadas será: } n_{\text{disociadas}} = \alpha \times n_{\text{iniciales}}$$

Lo mismo se cumplirá si utilizamos las concentraciones:

$$c_{\text{disociadas}} = \alpha \times c_{\text{inicial}}$$

y podemos plantear la siguiente tabla:

	$\text{CH}_3\text{COOH(aq)}$	$+\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$	$+\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
Condiciones iniciales / mol dm ⁻³	0,05			0	0
Variación / mol dm ⁻³	0,05 α			0,05 α	0,05 α
Equilibrio / mol dm ⁻³	0,05 - 0,05 α			0,05 α	0,05 α

Sustituyendo en la constante, quedaría:

$$K_a = \frac{0,05\alpha \times 0,05\alpha}{0,05 - 0,05\alpha} = \frac{(0,05\alpha)^2}{0,05(1 - \alpha)} = \frac{0,05\alpha^2}{1 - \alpha} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$0,05\alpha^2 = 1,8 \times 10^{-5} - 1,8 \times 10^{-5}\alpha$$

$$0,05\alpha^2 + 1,8 \times 10^{-5}\alpha - 1,8 \times 10^{-5} = 0$$

$$x = \frac{-1,8 \times 10^{-5} \pm \sqrt{(1,8 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 0,05 \times 1,8 \times 10^{-5}}}{2 \times 0,05} = \frac{-1,8 \times 10^{-5} \pm 1,90 \times 10^{-3}}{0,10}$$

$$= \frac{1,88 \times 10^{-2}}{-19,1 \times 10^{-2}}$$

La solución negativa no tiene sentido pues el grado de disociación es un tanto por uno y, por tanto, tiene que tener un valor positivo. De ahí que el grado de disociación será $1,88 \times 10^{-2}$, o un 1,88 %.

5. Una disolución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ acidificada con H_2SO_4 se utiliza para oxidar etanol a ácido etanoico. En la reacción se producen iones Cr^{3+} .

a. Escriba la fórmula empírica del etanol y la fórmula molecular del ácido etanoico.

(Hasta 0,2 puntos)

b. Ajuste la reacción molecular por el método del ion electrón, indicando cuáles son las semirreacciones iónicas de oxidación y de reducción.

(Hasta 1,8 puntos)

Solución:

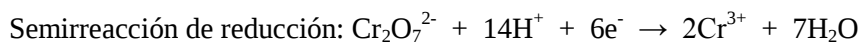
a. La fórmula empírica de una sustancia es la relación mínima entre los átomos que forman un compuesto. El etanol tiene por fórmula semidesarrollada: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, su fórmula molecular será $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, que dado que no se puede simplificar será también su fórmula empírica.

El ácido etanoico, CH_3COOH , tendrá por fórmula molecular $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

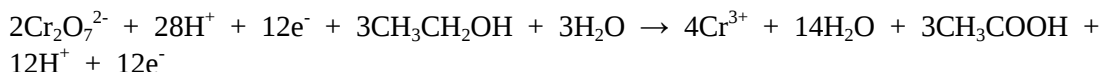
b. La reacción que tiene lugar se puede representar según la ecuación química:



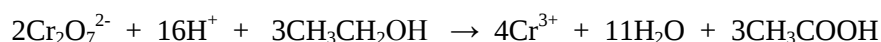
En el método del ion electrón se representan las semirreacciones de oxidación y reducción en su forma iónica. El etanol se oxida a ácido etanoico y el cromo del dicromato se reduce a Cr^{3+} .



El alcohol no se ioniza y el ácido etanoico, es un ácido débil, y además está en un medio ácido, con lo cual prácticamente estará sin ionizar. El número de electrones perdidos y ganados tiene que ser el mismo por lo cual habrá que multiplicar la primera ecuación por 2 y la segunda por 3. Sumando ambas semirreacciones una vez multiplicadas quedaría:



Simplificando los términos análogos quedaría:



La ecuación molecular se obtiene reconstruyendo las especies iónicas:



Hemos introducido 8 moléculas de ácido sulfúrico para tener los 16 cationes hidrógeno que habían resultado del ajuste, y los 8 iones sulfato introducidos por esta acción, quedan recogidos entre los productos en el sulfato de cromo(III), seis de ellos, y en el sulfato de potasio, los otros dos que además recogen los cuatro cationes potasio que tenía inicialmente el dicromato de potasio.

BLOQUE B

1. En relación con los compuestos iónicos.

- ¿Qué información proporciona la fórmula de un compuesto iónico? (Hasta 0,7 puntos)
- ¿Qué es la energía reticular? (Hasta 0,8 puntos)
- ¿Un sólido iónico es dúctil y maleable? Justifique la respuesta. (Hasta 0,5 puntos)

Solución:

a. La fórmula de un compuesto iónico es la fórmula empírica del mismo y nos indica la relación mínima que hay entre el número de átomos de cada elemento que lo constituyen. Por ejemplo, NaCl nos indica que en la estructura cristalina tridimensional formada por los cationes Na^+ y aniones Cl^- , la relación entre el número de átomos de sodio y cloro es 1:1.

b. Es la energía intercambiada en el proceso de formación de la estructura cristalina de un compuesto iónico a partir de los iones correspondientes en estado gaseoso, de esta forma la energía intercambiada sólo corresponde a la formación de dicha estructura, sin que se emplee en ningún otro proceso intermedio. Este proceso de formación de la estructura cristalina es exotérmico y cuanto más exotérmico sea, nos indica que la estructura formada será más estable.

c. Los compuestos iónicos no son dúctiles, no se puede modificar su estructura por aplicación de una presión, ni maleables, no se pueden obtener superficies o láminas delgadas. La razón está en su estructura formada por la interacción electrostática entre todos los aniones y cationes que la forman, pues cualquier alteración de dicha estructura por aplicación de presión va a determinar una ligera modificación en las posiciones de dichos aniones y cationes, lo que va a provocar la desestabilización de dicha estructura por enfrentarse cationes o aniones entre sí aumentando las fuerzas de repulsión y provocando la ruptura de dicha estructura.

2. Responda a las siguientes cuestiones:

- ¿Qué volumen necesitaremos tomar de una botella de HNO_3 comercial del 68% de riqueza y densidad 1,405 g/mL para preparar 500 mL de una disolución 1 M de dicho ácido? (Hasta 0,7 puntos)
- Calcule la molalidad de la disolución comercial de ácido nítrico. (Hasta 0,6 puntos)
- ¿Cuántos gramos de CuSO_4 anhidro del 90% de pureza, se necesitan para preparar 250 mL de una disolución 2 M de dicha sal? (Hasta 0,7 puntos)

Solución:

a. En la disolución 1 M que deseamos preparar habrá un número de moles que podemos calcular a partir del volumen, 500 mL o 0,500 L:

$$0,500 \text{ L} \times \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,500 \text{ mol de } \text{HNO}_3$$

Este número de moles de ácido nítrico es el que tenemos que tener en el volumen que deberemos coger del ácido nítrico comercial, que calcularemos convirtiendo dicho número de moles en gramos de ácido nítrico a través de su masa molar ($M_r = 1,01 + 14,01 + 16,00 \times 3 = 63,02$) que es de $63,02 \text{ g mol}^{-1}$, lo convertiremos en la masa de ácido comercial a través de su riqueza y por último calcularemos el volumen correspondiente a través de la densidad de dicho ácido comercial:

$$0,500 \text{ mol } HNO_3 \times \frac{63,02 \text{ g } HNO_3}{1 \text{ mol } HNO_3} \times \frac{100 \text{ g ácido comercial}}{68 \text{ g } HNO_3} \times \frac{1 \text{ mL ácido comercial}}{1,405 \text{ g ácido comercial}} = 33,0 \text{ mL ácido comercial}$$

b. Para calcular la molalidad del ácido comercial necesitamos saber qué número de moles de ácido nítrico hay por kilogramo de disolvente:

$$m = \frac{n^\circ \text{ moles } HNO_3}{\text{masa disolvente (en kg)}}$$

A partir de un litro, o 1000 mL, de dicho ácido comercial, a través de su densidad podemos calcular su masa, mediante la riqueza podemos calcular el número de gramos de ácido nítrico y con la masa molar de éste, el número de moles:

$$1000 \text{ mL disolución} \times \frac{1,405 \text{ g ácido comercial}}{1 \text{ mL ácido comercial}} \times \frac{68 \text{ g } HNO_3}{100 \text{ g ácido comercial}} \times \frac{1 \text{ mol } HNO_3}{63,02 \text{ g } HNO_3} = 15,16 \text{ mol } HNO_3$$

Con el primer factor de conversión podemos saber la masa de 1 L de ácido comercial, que son 1405 g. Y con el segundo sabríamos el número de gramos de ácido nítrico que habría, que son 955.5 g, con lo cual de disolvente, tendríamos la diferencia: $1405 \text{ g} - 955,5 \text{ g} = 449,5 \text{ g}$ de disolvente o 0,4495 kg. De ahí que la molalidad será:

$$m = \frac{15,16 \text{ mol}}{0,4495 \text{ kg}} = 33,72 \text{ mol kg}^{-1}$$

c. Para preparar 250 mL, o 0,250 L, de una disolución 2 M, necesitaremos un número de moles de:

$$0,250 \text{ L} \times \frac{2 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,500 \text{ mol}$$

El número de gramos correspondientes los calculamos a partir de la masa molar del sulfato de cobre(II) ($M_r = 63,55 + 32,06 + 16,00 \times 4 = 159,61$), que es de $159,61 \text{ g mol}^{-1}$. Pero dado que nos dicen que el sulfato de cobre(II) utilizado es del 90% de pureza, calcularemos a partir de este dato, el número de gramos que tendremos que coger de dicho producto comercial.

$$0,500 \text{ mol } CuSO_4 \times \frac{159,61 \text{ g } CuSO_4}{1 \text{ mol } CuSO_4} \times \frac{100 \text{ g producto impuro}}{90 \text{ g } CuSO_4} = 88,67 \text{ g de producto del 90 \%}$$

3. Para la reacción: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ a 720°C se encontró que las concentraciones en el equilibrio son: $[N_2] = 0,683 \text{ M}$; $[H_2] = 8,80 \text{ M}$ y $[NH_3] = 1,05 \text{ M}$. Si en esta situación se añade amoníaco hasta que su concentración sea 3,65 M:

a. Prediga teóricamente hacia dónde se desplaza la reacción para alcanzar de nuevo el equilibrio. (Hasta 1,0 puntos)

- b. Prediga cuantitativamente, mediante el cálculo del cociente de reacción y su comparación con la constante de equilibrio, hacia dónde se desplaza la reacción para alcanzar de nuevo el equilibrio. (Hasta 1,0 puntos)

Solución:

a. La constante de este equilibrio en función de las concentraciones, vendrá dada por la expresión:

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

El principio de Le Châtelier indica que si sobre un equilibrio se actúa modificando alguna de las magnitudes que le afectan (concentración de las sustancias, variación de presión al variar el volumen o temperatura) el sistema responde contrarrestando dicha alteración para alcanzar una nueva situación de equilibrio. En este caso se está aumentando la concentración de un producto, el amoníaco. Debido a ello y siguiendo dicho principio, el sistema va a responder disminuyendo dicha concentración, es decir, desplazándose el equilibrio hacia la izquierda, hacia los reactivos, hasta encontrar una nueva situación de equilibrio.

b. La constante de equilibrio tendrá un valor a partir de las concentraciones indicadas de:

$$K_c = \frac{(1,05)^2}{0,683 \times (8,80)^3} = 2,37 \times 10^{-3}$$

Y el cociente de reacción, una vez modificada la concentración de amoníaco:

$$Q = \frac{(3,65)^2}{0,683 \times (8,80)^3} = 2,86 \times 10^{-2}$$

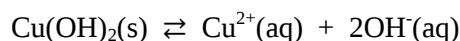
Si lo analizamos en función del cociente de reacción encontramos el mismo resultado. El cociente de reacción, la expresión de la constante de equilibrio con concentraciones de los productos y reactivos cuando no están en equilibrio, será mayor que la constante de equilibrio puesto que ha aumentado la concentración de un producto, el amoníaco. El equilibrio se restablecerá disminuyendo el cociente de reacción hasta que iguale a la constante de equilibrio y esto se producirá disminuyendo la concentración de amoníaco (producto) y aumentando la concentración de los reactivos, es decir, nos proporciona el mismo resultado que la valoración desde el principio de Le Chatelier expuesta anteriormente.

4. La constante del producto de solubilidad del $Cu(OH)_2$, a 25 °C, tiene un valor de $2,20 \cdot 10^{-20}$.

- a. ¿Cuál es la solubilidad del $Cu(OH)_2$ en agua, a 25 °C? (Hasta 1,0 puntos)
- b. ¿Cuál será la concentración máxima de Cu^{2+} (ac) en la sangre si su pH es 7,4? (Hasta 1,0 puntos)

Solución:

a. El equilibrio de solubilidad de dicho compuesto se puede representar por la ecuación química:



La solubilidad es el número de moles de una sustancia disueltas en la solución saturada de la misma a una temperatura dada. La constante de dicho equilibrio, el producto de solubilidad, viene dado por la expresión:

$$K_s = [Cu^{2+}][OH^-]^2$$

Si llamamos s a la solubilidad molar de dicho compuesto, la ecuación del equilibrio nos indica que por cada mol de sustancia disuelta se producen s moles del catión y $2s$ moles del grupo hidroxilo. Sustituyendo estos valores en la expresión anterior se obtendría:

$$K_s = s \times (2s)^2 = 4s^3 = 2,20 \times 10^{-20}$$

De donde el valor de s será:

$$s = \sqrt[3]{\frac{2,20 \times 10^{-20}}{4}} = 1,77 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

b. Si el pH de la sangre es de 7,4, podemos calcular la concentración de cationes hidrógeno y, por tanto, a través del producto iónico del agua, la concentración de aniones hidroxilo que hay en la disolución, concentración que va a condicionar la concentración del catión Cu^{2+} a través del equilibrio de solubilidad.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,4} \text{ mol dm}^{-3} = 3,98 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{3,98 \times 10^{-8}} = 2,51 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

Por tanto, la concentración máxima de cationes Cu^{2+} que puede haber corresponderá al valor que, con ese valor de la concentración del anión OH^- obtenido, iguale al producto de solubilidad del hidróxido de cobre(II), es decir:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{2,20 \times 10^{-20}}{(2,51 \times 10^{-7})^2} = 3,49 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

5. Los potenciales de reducción estándar del Mg^{2+}/Mg y del Cu^{2+}/Cu son -2,34 V y +0,34 V respectivamente.

- ¿Qué es un electrodo de hidrógeno estándar? (Hasta 0,4 puntos)
- Escriba y justifique las semirreacciones que tienen lugar en una pila construida con un electrodo de cobre y un electrodo de hidrógeno. (Hasta 0,5 puntos)
- Escriba y justifique las semirreacciones que tienen lugar en una pila construida con un electrodo de magnesio y un electrodo de hidrógeno. (Hasta 0,5 puntos)
- Escriba la reacción que puede ocurrir si en un tubo de ensayo hay un volumen de ácido sulfúrico diluido y se añade magnesio sólido ¿Observaría algún cambio en el tubo de ensayo? (Hasta 0,6 puntos)

Solución:

a. Es el electrodo que se toma como referencia, al que se asigna un valor del potencial de 0 V. Está constituido por recipiente en el que se encuentra una disolución de HCl 1 M, en condiciones estándar, sobre la que se burbujea una corriente continua de H_2 gas también en condiciones estándar. Como electrodo se usa una varilla de platino, sumergida en dicha disolución, unida por un conductor al circuito externo.

b. Una pila construida con un electrodo de cobre y el electrodo de hidrógeno, actuará con el electrodo de cobre como cátodo y el electrodo de hidrógeno como ánodo, pues de esta forma el potencial de electrodo de la pila será positivo y la reacción espontánea: $\varepsilon^\circ_{\text{pila}} = \varepsilon^\circ_{\text{cátodo}} - \varepsilon^\circ_{\text{ánodo}} = +0,34 \text{ V} - 0 \text{ V} = +0,34 \text{ V}$.

Las semirreacciones que tendrán lugar serán:

- semirreacción de oxidación (en el ánodo): $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

- semirreacción de reducción (en el cátodo): $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$

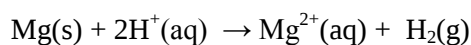
c. En cambio con el electrodo de hidrógeno y el de magnesio, la pila tendrá un potencial positivo, cuando actúa el de hidrógeno como cátodo y el de magnesio como ánodo, pues de esta forma el potencial de la pila será: $\varepsilon^{\circ}_{\text{pila}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{cátodo}} - \varepsilon^{\circ}_{\text{ánodo}} = + 0 \text{ V} - (-2,34 \text{ V}) = + 2,34 \text{ V}$.

Y las semirreacciones que tendrán lugar serán:

- semirreacción de oxidación (en el ánodo): $\text{Mg}(\text{s}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

- semirreacción de reducción (en el cátodo): $2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$

d. En el tubo de ensayo tendremos cationes hidrógeno provenientes del ácido sulfúrico, un ácido fuerte que está totalmente dissociado, y magnesio sólido. Según acabamos de ver, la reacción en la que se oxida el magnesio metal y se reducen los cationes hidrógeno, correspondería a una reacción espontánea, pues el potencial de la pila correspondiente calculado antes sería positivo. Por tanto, se producirá la reacción siguiente:



O en su forma molecular: $\text{Mg}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{MgSO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$

En el tubo de ensayo observaríamos que el magnesio sólido iría desapareciendo (esto dependerá del aspecto concreto que tenga dicho magnesio) y se formarían burbujas de gas que se desprenderían (este gas sería el hidrógeno).

JUNIO 2016

Bloque A

1.- Escriba las estructuras electrónicas de Lewis, indicando el número de pares de electrones solitarios, y deduzca, aplicando el modelo RPECV, la geometría de las especies:

- a. Dióxido de carbono, CO_2 . (Hasta 0,5 puntos)
- b. Trifluoruro de boro, BF_3 . (Hasta 0,5 puntos)
- c. Ión perclorato, ClO_4^- . (Hasta 0,5 puntos)
- d. Agua, H_2O . (Hasta 0,5 puntos)

Solución:

a. El carbono tiene cuatro electrones de valencia y el oxígeno seis, por lo que el carbono, tras promocionar un electrón del orbital 2s al 2p, formará cuatro enlaces compartiendo dichos electrones. El oxígeno a su vez formará dos enlaces compartiendo los dos electrones desapareados de los dos orbitales p incompletos. De ahí que se formen dos dobles enlaces entre el carbono y los dos oxígenos, alcanzando los tres átomos el octeto de electrones del nivel de valencia. Los dos átomos de oxígeno tendrán además dos pares electrónicos no enlazantes o solitarios.

El modelo de repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia nos indica que los pares electrónicos enlazantes y no enlazantes, debido a la repulsión entre los electrones, tendrán a separarse lo más posible en el espacio. Y además, los pares no enlazantes presentan mayor repulsión con el resto.

Aplicando este modelo al dióxido de carbono, tendríamos que el átomo central de éste, el carbono, presenta dos dominios electrónicos, debido a los dos dobles enlaces que forma, que determinarán una geometría lineal y un ángulo formado por los tres átomos de 180° .

b. El boro solamente tiene tres electrones de valencia, promocionando un electrón del orbital 2s al 2p, tendrá tres electrones desapareados y compartiendo uno con cada uno de los tres flúor, que tienen siete electrones de valencia, los tres átomos de flúor alcanzarán el octeto pero

el boro, el cual presenta hipovalencia. Los átomos de flúor tendrán además tres pares electrónicos no compartidos.

Su geometría aplicando el método considerado será plana trigonal pues el átomo central presentará tres dominios electrónicos debido a los tres enlaces formados por el boro y, el ángulo FBF, será de 120° .

c. En el ion perclorato, tenemos un cloro con siete electrones de valencia, cuatro átomos de oxígeno con seis cada uno, en total 24 y un electrón de más como nos indica la carga negativa del anión. En total, tenemos que colocar 32 electrones. El átomo de cloro ocupará el centro de la molécula rodeado por los cuatro átomos de cloro. Si colocamos un enlace entre cada uno de ellos habremos empleado 8 electrones. Dado que el cloro es del tercer periodo podemos plantear un octeto expandido, configurando la molécula con tres dobles enlaces $\text{Cl} = \text{O}$, con lo cual habríamos empleado ya 14 electrones. Estos oxígenos con dobles enlaces, emplearían otros 12 electrones como dos pares electrónicos no enlazantes cada uno de ellos, en total 26. El cuarto oxígeno unido al cloro con un enlace sencillo, dispondría de tres pares electrónicos no enlazantes. En total los 32 electrones. Esta molécula presentaría resonancia pues podemos escribir diferentes estructuras de Lewis en las que el enlace sencillo Cl-O se sitúe en los otros tres átomos de oxígeno.

Su geometría aplicando el método indicado, dado que el cloro presenta cuatro dominios electrónicos enlazantes, será tetraédrica con un ángulo de enlace O-Cl-O de $109,5^\circ$.

d. El hidrógeno solo presenta 1 electrón que compartirá con un electrón del oxígeno para formar un enlace sencillo. Como ya se ha dicho antes, el oxígeno formará dos enlaces, uno con cada átomo de hidrógeno, y teniendo además dos pares electrónicos no enlazantes.

Su geometría se establece a partir de los cuatro dominios electrónicos, dos debidos a los dos pares electrónicos enlazantes (de los enlaces O-H) y dos de los dos pares electrónicos no enlazantes del oxígeno, lo que determina una distribución tetraédrica, y una geometría angular con un ángulo H-O-H menor de $109,5^\circ$, correspondiente a la distribución tetraédrica y a la mayor repulsión de los pares electrónicos no enlazantes que determina la disminución del ángulo mencionado respecto a la geometría tetraédrica.

2.- a. Defina electronegatividad y explique la utilidad de dicho concepto. (Hasta 1,0 puntos)

b. Cuatro elementos designados como A, B, C y D tienen electronegatividades 3,8; 3,3; 2,8 y 1,3 respectivamente. Disponga, razonadamente, los compuestos AB, AC y AD en orden creciente de carácter covalente. (Hasta 1,0 puntos)

Solución: a. la electronegatividad se define como la tendencia que presenta un átomo a atraer los electrones que comparte con otro átomo al formar un enlace.

Una primera utilidad es que nos permite determinar si un enlace es polar y en qué medida lo es, pues dicha diferencia de electronegatividad determina una distribución no uniforme de los electrones compartidos y la aparición en consecuencia de centros de densidades electrónicas diferentes alrededor de dicho enlace. El átomo más electronegativo, que atraerá más los electrones compartidos presentará una cierta carga parcial negativa mientras que el otro presentará una cierta carga parcial positiva, formándose un dipolo eléctrico, caracterizado por el momento dipolar que depende de la carga y la distancia de dichos centros de carga. Cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividad, el momento dipolar será mayor y más polar será el enlace, lo cual influirá en diversas características de la molécula como la solubilidad en diferentes tipos de disolvente, el carácter de las fuerzas intermoleculares que presentará el compuesto y, por tanto, el mayor o menor valor de sus puntos de fusión y ebullición.

También nos permite establecer el mayor o menor carácter iónico o covalente del enlace pues grandes diferencias de electronegatividad, nos indicarán que el compuesto tendrá un

marcado carácter iónico y con diferencias pequeñas, el carácter del enlace será mayormente covalente. Teniendo en situaciones intermedias, compuestos con enlaces con mayor o menor porcentaje de carácter iónico o covalente.

b. Teniendo en cuenta lo mencionado antes, una menor diferencia de electronegatividades implicará un mayor carácter covalente, por lo cual el orden creciente de carácter covalente será el siguiente:



3.- El bromuro potásico (KBr) reacciona con ácido sulfúrico concentrado obteniéndose dibromo líquido (Br₂), dióxido de azufre (SO₂), sulfato de potasio (K₂SO₄) y agua.

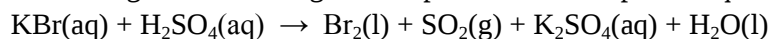
a. Escribir ajustadas las semirreacciones de oxidación y de reducción, la reacción iónica global y la reacción molecular. (Hasta 1,0 puntos)

b. Determinar el volumen de una disolución comercial de H₂SO₄ de concentración 17,73 M necesario para que reaccione con 25 g de bromuro potásico. (Hasta 0,5 puntos)

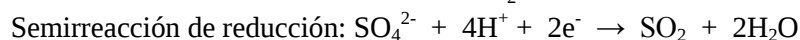
c. Determinar el volumen de dibromo líquido que se obtiene si el rendimiento de la reacción es del 100 %. (Hasta 0,5 puntos)

Datos: dibromo = 2,8 g/mL.

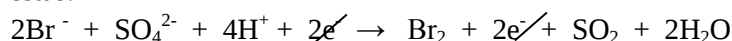
Solución: a. La ecuación global será la siguiente a partir de los compuestos que nos indican:



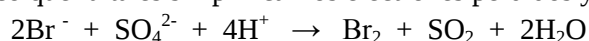
El bromuro, número de oxidación -1, se oxida a bromo elemento, número de oxidación 0, y el sulfato, con número de oxidación del azufre +6, se reduce a dióxido de azufre, con el azufre con número de oxidación +4. Por tanto, las semirreacciones de oxidación y reducción en forma iónica serán:



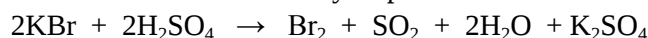
En medio ácido se ajustan los oxígenos con agua y los hidrógenos con cationes hidrógeno. El número de electrones ganados y perdidos tiene que ser el mismo, lo que en este caso ya se cumple tal como están las semirreacciones, con lo cual la ecuación iónica ajustada será la suma de éstas:



Lo único que falta es simplificar los electrones perdidos y ganados:



La ecuación molecular se reconstruye a partir de esta última ecuación iónica ajustada:



Al escribir la ecuación molecular se han introducido dos cationes potasio (en el bromuro) y los cuatro cationes hidrógeno como 2 moléculas de ácido sulfúrico, una de ellas venía impuesta por el ajuste y la otra, sirve para recoger los dos cationes potasio como sulfato de potasio.

b. Para hacer el cálculo pedido tenemos que obtener el número de moles que se usa como reactivo, a través de la masa molar del bromuro de potasio ($M_r = 79,90 + 39,10 = 119,00$) que es de 119,00 g mol⁻¹. Luego se establece la relación estequiométrica con el ácido sulfúrico (2:2) y, por último, a partir de su concentración molar, se calcula el volumen pedido:

$$\begin{aligned} 25 \text{ g } KBr \times \frac{1 \text{ mol } KBr}{119,00 \text{ g } KBr} \times \frac{2 \text{ mol } H_2SO_4}{2 \text{ mol } KBr} \times \frac{1 \text{ L}}{17,73 \text{ mol}} &= 0,012 \text{ L} \\ &= 12 \text{ mL de la disolución de ácido sulfúrico} \end{aligned}$$

c. El cálculo sería análogo al anterior, cambiando la relación estequiométrica, que en este caso se establecería entre el bromuro de potasio y el dibromo (2:1), y utilizando la masa molar del dibromo ($M_r = 79,90 \times 2 = 159,8$) que es de 159,8 g mol⁻¹ para obtener los gramos de

dibromo y mediante su densidad, calcular finalmente el volumen de dibromo líquido que se obtendría con un 100 % de rendimiento:

$$25 \text{ g KBr} \times \frac{1 \text{ mol KBr}}{119,00 \text{ g KBr}} \times \frac{1 \text{ mol Br}_2}{2 \text{ mol KBr}} \times \frac{159,8 \text{ g Br}_2}{1 \text{ mol Br}_2} \times \frac{1 \text{ mL}}{2,8 \text{ g}} = 6,0 \text{ mL de Br}_2$$

4.- Se toman 20 mL de ácido clorhídrico comercial de 35 % en masa y densidad 1,18 g/mL y se diluyen con agua destilada hasta un volumen final igual a 1,5 L.

a. Determine el pH de la disolución resultante. (Hasta 1,0 puntos)

b. Calcule el volumen de una disolución de NaOH 0,5 M que se necesitaría para neutralizar 50 mL de la disolución diluida de HCl. (Hasta 1,0 puntos)

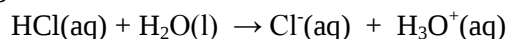
Solución: a. Para determinar el pH de la disolución de ácido clorhídrico, necesitamos conocer su concentración molar para ello a partir de la densidad obtendríamos primero el número de gramos en 1 L de disolución, luego a partir de su riqueza calcularíamos cuántos gramos de HCl habría en dicho volumen y a partir de la masa molar del HCl ($M_r = 35,45 + 1,01 = 36,46$) que es de $36,46 \text{ g mol}^{-1}$, obtendríamos el número de moles del ácido en 1 L de disolución, es decir su concentración molar:

$$\frac{1,18 \text{ g disolución}}{1 \text{ mL disolución}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \times \frac{35 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \times \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,46 \text{ g HCl}} = 11,3 \text{ mol L}^{-1}$$

La concentración de la disolución diluida, la calcularemos obteniendo el número de moles de HCl que habría en los 20 mL que se toman, a partir del producto de dicho volumen por la concentración molar calculada anteriormente y dividiendo por el volumen final de 1,5 L:

$$c = \frac{0,020 \text{ L} \times 11,3 \text{ mol L}^{-1}}{1,5 \text{ L}} = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$$

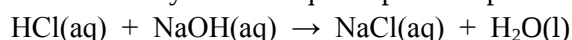
El ácido clorhídrico es un ácido fuerte y en ese rango de concentración se encuentra totalmente ionizado según la ecuación:



Según esta ecuación la concentración de cationes oxonio será igual que la del ácido clorhídrico, y dado que el pH se define como menos el logaritmo decimal de la concentración de cationes oxonio, se obtiene:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,15) = 0,82$$

b. La reacción entre el ácido clorhídrico y el hidróxido de sodio es una reacción de neutralización entre un ácido y una base que se puede expresar según la ecuación siguiente:



Según la estequiometría de la reacción (1:1) se puede plantear lo siguiente:

$$n^\circ \text{ moles ácido} = n^\circ \text{ moles base}$$

$$V_{\text{ácido}} \times c_{\text{ácido}} = V_{\text{base}} \times c_{\text{base}}$$

$$0,050 \text{ L} \times 0,15 \text{ mol L}^{-1} = V_{\text{base}} \times 0,5 \text{ mol L}^{-1}$$

De donde se puede despejar el volumen de la base:

$$V_{\text{base}} = \frac{0,050 \text{ L} \times 0,15 \text{ mol L}^{-1}}{0,5 \text{ mol L}^{-1}} = 0,015 \text{ L} = 15 \text{ mL de base se necesitarían}$$

5.- Conceptos de química orgánica

a. ¿Qué es un alcano? Escriba su fórmula general y ponga un ejemplo. (Hasta 0,6 puntos)

b. ¿Qué es un alqueno? Escriba su fórmula general y ponga un ejemplo. (Hasta 0,7 puntos)

c. ¿Qué es un alquino? Escriba su fórmula general y ponga un ejemplo. (Hasta 0,7 puntos)

Solución: a. Un alcano es un hidrocarburo, en el que los átomos de carbono están unidos por enlaces sencillos a hidrógenos o a otros átomos de carbono, formando una cadena abierta. Su fórmula general es C_nH_{2n+2} . Un ejemplo sería el pentano, C_5H_{12} , $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$.

b. Un alqueno es un hidrocarburo en el que al menos dos átomos de carbono están unidos entre sí por un doble enlace, siendo el resto enlaces sencillos carbono-hidrógeno o carbono-carbono.

Su fórmula general es, en el caso en que solamente haya un doble enlace carbono-carbono, C_nH_{2n} . Un ejemplo sería el but-1-eno, C_4H_8 : $CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$

c. Un alquino es un hidrocarburo en el que al menos dos átomos de carbono están unidos entre sí por un triple enlace, siendo el resto enlaces sencillos carbono-hidrógeno o carbono-carbono.

Su fórmula general es, en el caso en que solamente haya un triple enlace carbono-carbono, C_nH_{2n-2} . Un ejemplo sería el hex-2-ino, C_6H_{10} : $CH_3 - C \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_3$.

BLOQUE B

1.- Un conjunto de orbitales determinado se define con los números cuánticos $n = 3$ y $l = 2$.

a. ¿Cuál es el nombre de esos orbitales atómicos? (Hasta 0,5 puntos)

b. ¿Cuántos orbitales hay en ese conjunto? (Hasta 0,5 puntos)

c. Escriba todos los valores permitidos de m_l . (Hasta 0,5 puntos)

d. Escriba un grupo de números cuánticos que describa un electrón en un orbital atómico 5s. (Hasta 0,5 puntos)

Solución: a. Estos orbitales se denominan por un número que viene dado por el número cuántico principal, n , y una letra que se asigna en función del número asignado al número cuántico secundario, l . Para $l = 0$, la letra es s, para $l = 1$, es p, para $l = 2$, es d y para $l = 3$, es f. Por tanto, para los números cuánticos indicados, se estaría hablando de los orbitales 3d.

b. Según las normas de asignación de números cuánticos, para cada valor de l , se tiene que el número cuántico magnético puede tomar los valores enteros desde $-l$ a $+l$, incluido el cero. Por tanto, en dicho conjunto en que $l = 2$, el número cuántico magnético podría valer: -2, -1, 0, +1 y +2. Como cada orbital viene definido por los tres números cuánticos, n , l y m_l , habrá cinco orbitales en dicho conjunto, tantos como valores distintos del número cuántico magnético.

c. Como ya se ha indicado los valores permitidos en dicho conjunto de orbitales sería: -2, -1, 0, +1 y +2.

d. Un electrón en un orbital está descrito por los tres números cuánticos del orbital, el número cuántico principal, el secundario y el magnético, y el propio del electrón, el spin.

Si el electrón se encuentra en el orbital 5s, tendrá como número cuántico principal +5, pues es lo que indica el número como se mencionó en el apartado a. El número cuántico secundario será 0, pues también indicado antes, es el valor al que se asigna la letra s, y según la norma de asignación de números cuánticos indicada en el apartado b para el número cuántico magnético, para $s = 0$, el número cuántico magnético solo puede valer 0. Como el spin puede valer $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$, un grupo de números cuánticos que describa a un electrón en un orbital atómico 5s, podría ser (+5, 0, 0, $+\frac{1}{2}$).

2.- a. Calcule el valor del cambio de entropía estándar de la siguiente reacción a 25 °C:



b. Justifique la magnitud y el signo del valor encontrado. (Hasta 1,0 puntos)
 Datos: $S^\circ[\text{Cl}_2(\text{g})] = 223,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $S^\circ[\text{H}_2(\text{g})] = 131,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $S^\circ[\text{HCl}(\text{g})] = 187,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Solución: a. La variación de entropía estándar de una reacción, dado que es una función de estado, se puede calcular como la diferencia del sumatorio de las entropías estándar de los productos multiplicadas por sus correspondientes coeficientes estequiométricos (n_i) y el sumatorio de las entropías estándar de los reactivos multiplicadas también por sus correspondientes coeficientes estequiométricos (m_i):

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= \sum n_i S^\circ_{\text{productos}} - \sum m_i S^\circ_{\text{reactivos}} \\ &= 2 \times 187,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1} - 1 \times 131,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1} - 1 \times 223,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1} \\ &= 20 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

b. Se podría justificar la pequeña variación de la entropía debido a que la reacción supone pasar de dos moles de gas a dos moles de gas, con lo que prácticamente el desorden del sistema (que es lo que mide la entropía) no varía, de ahí que la variación de entropía de la reacción sea pequeña. El que sea positivo el signo de dicha variación indicaría que el desorden del sistema aumentaría ligeramente, lo cual es difícil de valorar pues en principio, parecería que el sistema aumentaría el orden (variación negativa de la entropía) al pasar de dos moles de compuestos diferentes a dos moles iguales.

3.- Se tienen 5 g de hidrógeno y 5 g de helio en un volumen de 10 L a la temperatura de 30 °C.

a. Calcule la presión que ejerce la mezcla de ambos gases. (Hasta 0,8 puntos)

b. Calcule las presiones parciales de H_2 y de He en la mezcla de gases. (Hasta 0,8 puntos)

c. Indique qué leyes de los gases ha utilizado. (Hasta 0,4 puntos)

Solución: a. Para calcular la presión que ejercen ambos gases, deberemos calcular el número de moles de cada uno de ellos, a través de sus masas molares respectivas ($M_r(\text{H}_2) = 2 \times 1,01 = 2,02$ y $A_r(\text{He}) = 4,00$), que son respectivamente $2,02 \text{ g mol}^{-1}$ y $4,00 \text{ g mol}^{-1}$, sumarlos y, aplicando la ecuación de los gases ideales, calcular la presión que ejerce la mezcla:

$$5 \text{ g H}_2 \times \frac{1 \text{ mol H}_2}{2,02 \text{ g H}_2} = 2,48 \text{ mol H}_2$$

$$5 \text{ g He} \times \frac{1 \text{ mol He}}{4,00 \text{ g He}} = 1,25 \text{ mol He}$$

$$n^\circ \text{ moles totales, } n_T = 2,48 \text{ mol H}_2 + 1,25 \text{ mol He} = 3,73 \text{ mol}$$

$$\text{Ecuación de los gases ideales: } pV = nRT$$

Despejando la presión se obtiene (expresando la temperatura en kelvin $T = 273 + 30 = 303 \text{ K}$):

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{3,73 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 303 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 9,27 \text{ atm}$$

b. Consecuencia de la ley de Dalton de las presiones parciales que nos dice que la presión total de una mezcla de gases, que no reaccionan entre sí, es la suma de las presiones parciales de cada uno de los gases, y de la aplicación de la ley de los gases ideales, se obtiene que la presión parcial de un gas es el producto de la presión total por la fracción molar de dicho gas:

$$p_{\text{H}_2} = \chi_{\text{H}_2} \times p_T = \frac{2,48 \text{ mol}}{3,73 \text{ mol}} \times 9,27 \text{ atm} = 6,16 \text{ atm}$$

$$p_{\text{He}} = \chi_{\text{He}} \times p_T = \frac{1,25 \text{ mol}}{3,73 \text{ mol}} \times 9,27 \text{ atm} = 3,11 \text{ atm}$$

c. Como ya se ha indicado antes la ecuación de los gases ideales y la ley de Dalton de las presiones parciales.

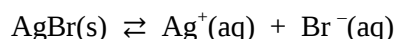
4.- La constante del producto de solubilidad del AgBr es $7,7 \cdot 10^{-13}$ a 25 °C. Calcule la solubilidad del AgBr, en g/L.

a. En agua pura. (Hasta 0,8 puntos)

b. En una disolución de bromuro sódico 10^{-3} M. (Hasta 1,0 puntos)

c. Compare los valores obtenidos y justifique la diferencia encontrada. (Hasta 0,2 puntos)

Solución: a. Para sal poco soluble se puede representar su disociación como un equilibrio heterogéneo de la siguiente forma:



Cuya constante K_{ps} , denominada producto de solubilidad se expresa por:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$$

La solubilidad molar, s , definida como el número de moles disueltas por volumen de disolución (en L), se puede determinar a partir de dicha expresión teniendo en cuenta que según la estequiometría de dicho equilibrio, por cada mol disuelto de dicha sal, se obtendrán 1 mol del catión y un mol del anión; por tanto, por cada $s \text{ mol L}^{-1}$ que se disuelvan, la concentración del anión y el catión será también $s \text{ mol L}^{-1}$.

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = s \times s = s^2 = 7,7 \cdot 10^{-13}$$

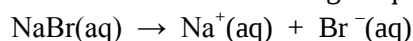
Y de ahí se puede obtener el valor de s :

$$s = \sqrt{7,7 \cdot 10^{-13}} = 8,77 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

Para obtener el valor de la solubilidad en g/L, sólo hace falta convertir los moles en gramos a través de la masa molar de la sal ($M_r = 79,90 + 107,87 = 187,77$) que vale $187,77 \text{ g mol}^{-1}$:

$$8,77 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \times \frac{187,77 \text{ g AgBr}}{1 \text{ mol AgBr}} = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ g L}^{-1}$$

b. Cuando dicha sal se encuentra en presencia de una disolución de bromuro de sodio 10^{-3} M, que es una sal iónica que se encuentra totalmente disociada en solución acuosa, nos encontramos que el equilibrio de solubilidad del bromuro de plata se ve afectado por la presencia de un ion común, el bromuro, con lo que de acuerdo con el principio de Le Châtelier, que nos indica que ante una alteración de un equilibrio, se restablece un nuevo equilibrio contrarrestando la causa que ha originado dicha alteración, el equilibrio se desplazará hacia los reactivos para disminuir la causa de la alteración que es el aumento de la concentración de bromuro, es decir, la sal se vuelve menos soluble o más insoluble, con lo que su solubilidad molar, s' , será ahora más pequeña. Tendremos que plantear otra vez la constante de equilibrio, con esta nueva solubilidad, y añadiendo la concentración de bromuro proveniente del bromuro de sodio, que dada su ecuación de ionización será igual que la de la sal:



Dado que se ha indicado que la nueva solubilidad, s' , será menor y, teniendo en cuenta que el valor en agua era ya de por sí pequeño frente a la concentración de bromuros provenientes del bromuro de sodio, se puede despreciar en el factor correspondiente a la concentración de bromuro, la solubilidad molar nueva s' :

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = s' \times (s' + 10^{-3}) = 10^{-3} \times s'$$

Con lo que ya se puede calcular el valor de dicha solubilidad:

$$s' = \frac{7,7 \cdot 10^{-13}}{10^{-3}} = 7,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

Cuyo valor es coherente con la suposición hecha previamente.

El cambio de unidades a g/L se realiza igual que en el apartado anterior:

$$7,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1} \times \frac{187,77 \text{ g AgBr}}{1 \text{ mol AgBr}} = 1,45 \cdot 10^{-7} \text{ g L}^{-1}$$

c. La solubilidad es prácticamente 1000 veces menor debido a lo que ya se ha comentado en el apartado anterior, en el que la adición de una sal que contiene un ion común con la sal poco soluble, determina que el equilibrio se desplace hacia los reactivos, consecuencia del efecto del ion común, caso particular del principio de Le Châtelier, obteniéndose como resultado que la sal se vuelve menos soluble.

5.- Se dispone de una disolución de hidróxido potásico de concentración 30 % en masa y densidad 1,29 g/mL. a. Calcule el volumen que hay que tomar de dicha disolución para preparar 2,50 L de disolución de KOH de pH = 12,5. (Hasta 1,5 puntos)

b. Explique el proceso que seguiría y el material de laboratorio utilizado. (Hasta 0,5 puntos)

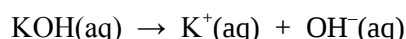
Solución: a. Para preparar una disolución de dichas características tenemos que partir de conocer la concentración de KOH que queremos tener al final. Dado que nos dan el pH de la misma, podemos calcular el pOH de la misma, que a 25 °C, se puede determinar a partir de la expresión:

$$14 = \text{pH} + \text{pOH}; \text{ por tanto: } \text{pOH} = 14 - 12,5 = 1,5$$

Dado que el pOH se define como menos el logaritmo decimal de la concentración de OH⁻, está tendrá un valor de:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]; [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-1,5} = 3,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Como el hidróxido de potasio es una base fuerte, estará totalmente ionizada, según la ecuación:



Lo que implica que la concentración de OH⁻ será igual que la del hidróxido de potasio. El número de moles que deberíamos tener, por tanto, en esos 2,50 L sería:

$$\text{número de moles} = 2,50 \text{ L} \times 3,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} = 0,079 \text{ mol KOH}$$

Dicho número de moles deberían estar en el volumen V que deberíamos tomar de la disolución inicial de KOH, que se puede calcular convirtiendo dicho número de moles en gramos a través de su masa molar (M_r = 39,10 + 16,00 + 1,01 = 56,11) que es de 56,11 g mol⁻¹; a partir de la concentración en masa podemos calcular la masa de disolución que haría falta para tener dicho número de gramos de KOH y a través de su densidad podemos calcular finalmente el volumen V necesario:

$$0,079 \text{ mol KOH} \times \frac{56,11 \text{ g KOH}}{1 \text{ mol KOH}} \times \frac{100 \text{ g disolución}}{30 \text{ g KOH}} \times \frac{1 \text{ mL disolución}}{1,29 \text{ g disolución}} = 11,5 \text{ mL}$$

b. Para realizar esta operación en el laboratorio, tomaríamos con una pipeta este volumen calculado, lo añadiríamos a un vaso de precipitados, diluiríamos con agua destilada. Esta disolución se trasvasaría a un matraz aforado de 2,50 L. Se volverían a añadir pequeños volúmenes de agua destilada en el vaso de precipitados varias veces para arrastrar todo posible vestigio de la disolución de KOH, incorporándolos después al matraz aforado, y agitando éste para que se homogeneizara la nueva disolución, y luego ya añadiríamos agua destilada al matraz aforado con agitación hasta que estuviéramos cerca de la línea de enrase. En ese momento se añadiría la cantidad necesaria de agua destilada hasta llegar al enrase quedando la línea de la superficie libre del agua tocando dicha línea de enrase por encima.

SEPTIEMBRE 2016

BLOQUE A

1.- Para los átomos neutros de B, F y Mg:

a. Escriba las configuraciones electrónicas ordenadas.

(Hasta 0,3 puntos)

- b. Defina energía de ionización y ordénelos, razonadamente, de menor a mayor energía de ionización. (Hasta 0,7 puntos)
- c. Defina electronegatividad y diga cuál es el de mayor electronegatividad. (Hasta 1,0 puntos)

Solución: a. Los números atómicos son respectivamente 5, 9 y 12. Dado que son átomos neutros, tendrán respectivamente, 5, 9 y 12 electrones. Las configuraciones electrónicas que representan la disposición de los electrones en los diferentes orbitales del átomo, se deducen según el principio de Aufbau que nos indica que los orbitales se llenan en orden creciente de su energía, teniendo en cuenta el número de orbitales que hay en cada nivel y que como consecuencia del principio de exclusión de Pauli (no puede haber dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales) en cada orbital sólo caben dos electrones. Dicho orden creciente de energía nos viene proporcionado por la regla de Moeller o de las diagonales, siendo las siguientes:

B: $1s^2 2s^2 2p^1$

F: $1s^2 2s^2 2p^5$

Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

b. La energía de ionización es la mínima energía necesaria para que un átomo, en estado gaseoso y en su estado electrónico fundamental, pierda un electrón dando lugar a su catión monovalente, también en estado gaseoso y en su estado electrónico fundamental. Se suele expresar en kJ mol^{-1} pues normalmente está referenciada para un mol de átomos.

Para poder ordenarlos hay que considerar que a lo largo de un periodo según aumenta el número atómico, se van introduciendo sucesivamente un protón en el núcleo y un electrón. Considerando los elementos representativos, los electrones se introducen en orbitales del mismo nivel, lo que supone que inicialmente estarían a distancias similares del núcleo pues el tamaño del orbital viene determinado por el número cuántico principal que sería el mismo, con lo que el apantallamiento de los electrones aumenta sólo ligeramente, pero se ha introducido un protón en el núcleo con lo que la carga nuclear efectiva aumenta a lo largo del periodo en dicho sentido, lo que ocasiona que la atracción por parte del núcleo sobre el último electrón sea mayor y se sitúe más cercano al núcleo, reduciéndose el tamaño del átomo, la energía necesaria para que se pierda este último electrón serán en consecuencia mayor. De ahí que la energía de ionización del flúor sea mayor que la del boro que se encuentran en el mismo periodo, el segundo. Y también que la energía de ionización del boro sea mayor que la del berilio, el elemento que está en el mismo grupo que el magnesio, por encima de él.

En un grupo, la diferencia entre los diferentes átomos que lo forman, reside en su estructura interna, siendo la capa externa igual. Los electrones de la capa interna apantallan más que los de la propia capa externa, con lo cual la carga nuclear efectiva prácticamente no varía, ya que se introducen un número determinado de protones y los electrones correspondientes, en la misma cantidad, neutralizan con su apantallamiento el incremento de la carga nuclear. Se diferencia pues los distintos átomos solamente en que el electrón más externo se encuentra en un orbital de número cuántico principal mayor, a medida que se desciende en el grupo, por tanto, de mayor tamaño y más alejados del núcleo, con lo que la atracción del núcleo es menor y también será menor la energía de ionización. Por todo lo cual la energía de ionización del magnesio es menor que la del berilio y como la de éste era menor que la del boro, el orden creciente de energía de ionización queda determinado de manera inequívoca según la secuencia:

$$I_{\text{Mg}} < I_{\text{B}} < I_{\text{F}}$$

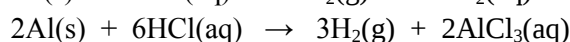
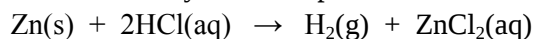
c. La electronegatividad se define como la tendencia que presenta un átomo a atraer los electrones que comparte con otro átomo con el que está enlazado.

La electronegatividad es una magnitud definida a partir de la energía de ionización y de la afinidad electrónica. Cuanto mayor sea la energía de ionización de un átomo y mayor en valor absoluta su afinidad electrónica, mayor será su electronegatividad. Debido a esto, la electronegatividad aumenta de forma general, a lo largo de un periodo según aumenta el número atómico, y en un grupo a medida que el número atómico es menor. De ahí se deduce que el que presenta una mayor electronegatividad, entre estos elementos sea el flúor pues pertenece al segundo periodo y es del grupo 17 de los halógenos, por lo que tiene una energía de ionización más alta que los otros y una afinidad electrónica muy exotérmica, desprende una considerable energía al formarse el anión correspondiente.

2.- Una aleación de cinc y aluminio de 57,0 g de masa se trata con ácido clorhídrico produciendo H_2 , $AlCl_3$ y $ZnCl_2$. Teniendo en cuenta que se obtienen 2 moles de hidrógeno:

- Calcule la composición, en tanto por ciento, de la aleación. (Hasta 1,6 puntos)
- ¿Qué volumen ocupará esa cantidad de hidrógeno en condiciones normales? (Hasta 0,4 puntos)

Solución: a. Nos encontramos ante un caso de reacciones simultáneas en que el ácido clorhídrico reacciona con cinc y aluminio para dar las sales indicadas e hidrógeno:



Si llamamos x a los gramos de cinc que habría en la muestra de 57,0 g e y a los gramos de aluminio en la misma, tendríamos la siguiente ecuación:

$$x + y = 57,0 \text{ g}$$

Ahora tendremos que plantear otra ecuación en la que a partir de dichas cantidades, x e y, se obtengan los moles de hidrógeno que se producen en cada reacción y cuya suma serán los 2 moles que se nos indica.

Para ello se utilizarán las masas molares de cinc ($65,38 \text{ g mol}^{-1}$) y aluminio ($26,98 \text{ g mol}^{-1}$), obteniendo los moles de ambos que habría en la muestra, se aplicará la relación estequiométrica con el hidrógeno de cada reacción para obtener los moles del mismo que se producirían:

$$x \text{ g Zn} \times \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,38 \text{ g Zn}} \times \frac{1 \text{ mol } H_2}{1 \text{ mol Zn}} + y \text{ g Al} \times \frac{1 \text{ mol Al}}{26,98 \text{ g Al}} \times \frac{3 \text{ mol } H_2}{2 \text{ mol Al}} = 2 \text{ mol } H_2$$

Que quedaría:

$$0,0153 \times x + 0,0556 \times y = 2$$

Despejando en la primera ecuación el valor de y y sustituyendo en la segunda se obtiene:

$$y = 57,0 - x$$

$$0,0153 \times x + 0,0556 \times (57,0 - x) = 2$$

$$0,0153 \times x + 3,169 - 0,0556 \times x = 2$$

$$x = \frac{3,169 \text{ mol } H_2 - 2 \text{ mol } H_2}{0,0556 - 0,0153} = 29,0 \text{ g Zn}$$

$$y = 57,0 - x = 57,0 - 29,0 = 28,0 \text{ g Al}$$

El tanto por ciento de cinc se calculará según:

$$\% \text{ Zn} = \frac{\text{masa cinc}}{\text{masa total}} \times 100 = \frac{29,0}{57,0} \times 100 = 50,88 \% \text{ de cinc}$$

Análogamente se calcula el tanto por ciento de aluminio:

$$\% \text{ Al} = \frac{\text{masa aluminio}}{\text{masa total}} \times 100 = \frac{28,0}{57,0} \times 100 = 49,12 \% \text{ de aluminio}$$

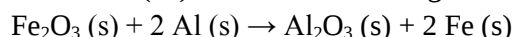
b. Para calcular el volumen del gas en condiciones normales ($p = 100 \text{ kPa} = 10^5/1,013 \cdot 10^5 \text{ atm}$ y $T = 298 \text{ K}$) se utiliza la ecuación de los gases ideales:

$$pV = nRT$$

Despejando el volumen queda:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{2 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{\frac{10^5}{1,013 \cdot 10^5} \text{ atm}} = 49,5 \text{ L de } H_2$$

3.- El aluminio es un agente eficiente para la reducción de óxidos metálicos. Un ejemplo de ello es la reducción del óxido de hierro (III) a hierro metálico según la reacción:



Calcule: a. El calor desprendido en la reducción de 100 g de Fe_2O_3 a 298 K. (Hasta 0,7 puntos)

b. La variación de energía de Gibbs a 298 K. (Hasta 0,7 puntos)

c. ¿Es espontánea la reacción a esa temperatura? ¿Es espontánea la reacción a cualquier temperatura? (Hasta 0,6 puntos)

Datos: ΔH_f° en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: $\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s}) = -821,37$; $\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s}) = -1668,24$; S° en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$: $\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s}) = 90$; $\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s}) = 51$; $\text{Al} (\text{s}) = 28,3$; $\text{Fe} (\text{s}) = 27,2$

Solución: a. Para calcular el calor desprendido en dicha reacción necesitamos conocer la variación de entalpía estándar de la misma pues ésta equivale al calor intercambiado a presión constante. Para ellos podemos aplicar la ley de Hess que nos indica que la variación de entalpía de una reacción es independiente del camino por el cual se realice, que dado que los datos que se nos proporcionan son las entalpías estándar de formación, se traduce en que es igual a la diferencia del sumatorio de las entalpías de formación de los productos multiplicadas por sus coeficientes estequiométricos respectivos (n_i) y el sumatorio de las entalpías de formación de los reactivos también multiplicadas por sus respectivos coeficientes estequiométricos (m_i), teniendo en cuenta que para los elementos en condiciones estándar se toma su entalpía de formación igual a cero:

$$\Delta H^\circ = \sum n_i \Delta H_{f, \text{productos}}^\circ - \sum m_i \Delta H_{f, \text{reactivos}}^\circ$$

$$\Delta H^\circ = 1 \times (-1668,24 \text{ kJ mol}^{-1}) - 1 \times (-821,37 \text{ kJ mol}^{-1}) = -846,87 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ahora hay que establecer la relación entre el calor desprendido para 1 mol de óxido de hierro(III), que es lo que se ha obtenido que el resultado anterior y el número de moles que hay en los 100 g del óxido, para lo que hay que usar su masa molar ($M_r = 55,85 \times 2 + 16,00 \times 3 = 159,7$) que es $159,7 \text{ g mol}^{-1}$:

$$100 \text{ g } \text{Fe}_2\text{O}_3 \times \frac{1 \text{ mol } \text{Fe}_2\text{O}_3}{159,7 \text{ g } \text{Fe}_2\text{O}_3} \times \frac{-846,87 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } \text{Fe}_2\text{O}_3} = -530,29 \text{ kJ calor desprendido}$$

b. La condición de espontaneidad está ligada a la variación de la energía libre de la reacción, ΔG° . Ésta se calcula a partir de la expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

La variación de entropía estándar, ΔS° , también función de estado, se puede calcular por una expresión similar a la de la variación de entalpía estándar (diferencia entre el sumatorio de las entropías estándar de los productos multiplicadas por sus respectivos coeficientes estequiométricos (n_i) y el sumatorio de las entropías estándar de los reactivos también multiplicadas por sus respectivos coeficientes estequiométricos (m_i)):

$$\Delta S^\circ = \sum n_i S_{f, \text{productos}}^\circ - \sum m_i S_{f, \text{reactivos}}^\circ$$

$$\Delta S^{\circ} = 1 \times (51 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) + 2 \times (27,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) - 1 \times (90 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) - 2 \times (28,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = -41,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Por tanto, la variación estándar de energía libre, ΔG° , a 298 K, será:

$$\Delta G^{\circ} = -846,87 \text{ kJ mol}^{-1} - 298 \text{ K} \times (-41,2 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = -834,59 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Por tanto, a dicha temperatura, dado que la variación estándar de energía libre es negativa, la reacción es espontánea.

Para determinar si es espontánea a cualquier temperatura hay que fijarse en los signos de los dos sumandos. El primero es negativo y el segundo, dado que no hay temperaturas absolutas negativas, será positivo. De ahí que para un valor muy alto de la temperatura, puesto que el segundo sumando es mucho más pequeño que el primero en valor absoluto, la reacción puede dejar de ser espontánea. El valor límite se puede obtener para cuando la variación estándar de energía libre sea igual a cero:

$$0 = -846,87 \text{ kJ mol}^{-1} - T \times (-41,2 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

$$T = \frac{846,87 \text{ kJ mol}^{-1}}{41,2 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 20555,1 \text{ K}$$

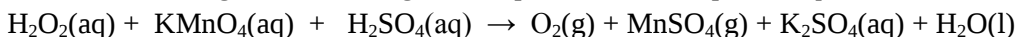
Por encima de dicha temperatura, la reacción no será espontánea.

4.- El agua oxigenada (H_2O_2) reacciona con una disolución acuosa de permanganato de potasio (KMnO_4) acidificada con ácido sulfúrico para dar oxígeno molecular (O_2), sulfato de potasio (K_2SO_4), sulfato de manganeso (II) (MnSO_4) y agua.

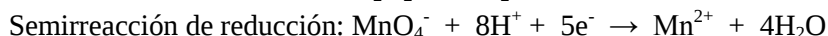
a. Ajuste la reacción molecular por el método del ión-electrón. (Hasta 1,0 puntos)

b. Calcule los gramos de oxígeno que se producen cuando se hacen reaccionar 5 g de agua oxigenada con 2 g de permanganato potásico. (Hasta 1,0 puntos)

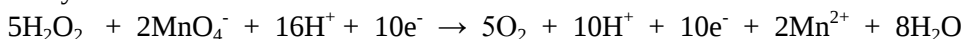
Solución: a. La ecuación global será la siguiente a partir de los compuestos que nos indican:



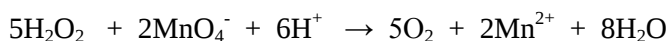
El agua oxigenada o peróxido de hidrógeno, presenta el oxígeno con un número de oxidación de -1, con lo que se oxida a oxígeno molecular, número de oxidación 0, y el permanganato, con número de oxidación del manganeso +7, se reduce a manganeso(II), con número de oxidación +2. Por tanto, las semirreacciones de oxidación y reducción en forma iónica serán:



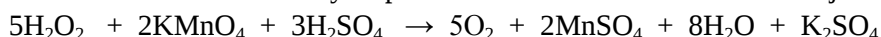
En medio ácido se ajustan los ~~ox~~ígenos con ~~ag~~ua y los hidrógenos con cationes hidrógeno. El número de electrones ganados y perdidos tiene que ser el mismo, lo que en este caso implica multiplicar la primera semirreacción por 5 y la segunda por 2. Realizando dichas operaciones y sumando las dos semirreacciones se obtendrá.



Se pueden simplificar los electrones y los cationes hidrógeno, quedando la ecuación iónica ajustada:



La ecuación molecular se reconstruye a partir de esta última ecuación iónica ajustada:



Al escribir la ecuación molecular se han introducido dos cationes potasio (en el permanganato) y los seis cationes hidrógeno como 3 moléculas de ácido sulfúrico, los tres aniones sulfato introducidos aquí sirven para recoger los dos cationes potasio como sulfato de potasio y los dos cationes manganeso(II) como sulfato de manganeso(II).

b. Dado que nos dan cantidades de dos reactivos, necesitamos determinar en primer lugar cuál de ellos es el reactivo limitante y cuál está en exceso. Para ello calcularemos el número de moles de ambos que hay en las cantidades indicadas.

Masa molar H_2O_2 ($M_r = 2 \times 1,01 + 2 \times 16,00 = 34,02$): $34,02 \text{ g mol}^{-1}$.

Masa molar $KMnO_4$ ($M_r = 1 \times 39,10 + 1 \times 54,94 + 4 \times 16,00 = 158,04$): $158,04 \text{ g mol}^{-1}$.

$$5 \text{ g } H_2O_2 \times \frac{1 \text{ mol } H_2O_2}{34,02 \text{ g } H_2O_2} = 0,147 \text{ mol } H_2O_2$$

$$2 \text{ g } KMnO_4 \times \frac{1 \text{ mol } KMnO_4}{158,04 \text{ g } KMnO_4} = 0,0127 \text{ mol } KMnO_4$$

Según la relación estequiométrica en la ecuación ajustada el número de moles de agua oxigenada tiene que ser igual a 2,5 veces el número de moles de permanganato de potasio. En nuestro caso, tenemos que $2,5 \times 0,0127 = 0,03175 \text{ mol}$ sería el número de moles de agua oxigenada que debería de haber, dado que se utilizan 0,147 mol, el agua oxigenada estará en exceso y el permanganato de potasio será el reactivo limitante. Por tanto, los cálculos estequiométricos pedidos se deben realizar con este último reactivo. Se utilizará la masa molar del oxígeno molecular para calcular el número de gramos obtenido ($M_r = 2 \times 16,00 = 32,00$) que es de $32,00 \text{ g mol}^{-1}$.

$$0,0127 \text{ mol } KMnO_4 \times \frac{5 \text{ mol } O_2}{2 \text{ mol } KMnO_4} \times \frac{32,00 \text{ g } O_2}{1 \text{ mol } O_2} = 1,02 \text{ g } O_2$$

5.- a. Nombre los siguientes compuestos: CH_3-CH_2-OH ; $CH_3-CO-CH_2-CH_3$; $NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$; $CH_2=CH-CH_2-CH_3$; CH_3-CH_2-CHO

(Hasta 1,0 puntos)

b. Formule los siguientes compuestos: Fenilamina; Ácido metanoico; Benzaldehído; Etanoato de metilo; Propino

(Hasta 1,0 puntos)

Solución: a. etanol, butanona, butan-1-amina, but-1-eno y propanal

b. $C_6H_5NH_2$; $H-COOH$; C_6H_5CHO ; $CH_3-COO-CH_3$; $CH_3C \equiv CH$.

BLOQUE B

1.- Dados los siguientes compuestos: CaF_2 , CO_2 y H_2O .

a. Indique y justifique el tipo de enlace predominante en cada uno de ellos. (Hasta 0,6 puntos)

b. Indique razonadamente los posibles tipos de fuerzas intermoleculares presentes en los compuestos anteriores y ordénelos de menor a mayor punto de ebullición. (Hasta 0,6 puntos)

c. Para las moléculas de CO_2 y H_2O escriba las estructuras de Lewis y prediga la geometría molecular. (Hasta 0,8 puntos)

Solución: a. El fluoruro de calcio está formado por un metal, el calcio, de baja energía de ionización, por tanto que tiene gran facilidad para perder los electrones de la capa de valencia, en este caso dos, y un no metal, el flúor, que presenta un alta energía de ionización, y una gran tendencia a captar electrones, en este caso, para formar un anión, como muestra lo exotérmica que es dicha reacción, por el valor tan negativo de su afinidad electrónica. La diferencia de electronegatividades entre ambos átomos, también será alta por lo que formarán un enlace iónico predominantemente.

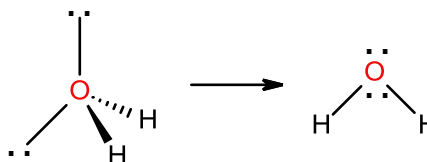
En cambio, el dióxido de carbono está formado por dos no metales, con una diferencia de electronegatividades no excesivamente grande por lo que presentará enlaces predominantemente covalentes, al igual que el agua, en que el hidrógeno y el oxígeno presentan

una diferencia de electronegatividades apreciable pero que determina un carácter predominantemente covalente en sus enlaces entre el oxígeno y el hidrógeno, que tiene una electronegatividad similar a la del fósforo, elemento no metálico.

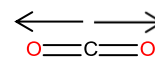
b. El fluoruro de calcio no presenta fuerzas intermoleculares puesto que es un compuesto iónico y no forma moléculas sino una estructura reticular debida a las interacciones electrostáticas entre los iones que lo forman.

El dióxido de carbono, en el que el carbono presenta cuatro electrones en el nivel de valencia y forma típicamente cuatro enlaces compartiendo dichos electrones con otros átomos iguales o diferentes y el oxígeno que presenta seis electrones en el nivel de valencia y forma dos enlaces compartiendo dos electrones con otros átomos iguales o diferentes, da lugar a la presencia de dos dominios electrónicos alrededor del átomo central, el carbono, y según el método de repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia, estos se sitúan en el espacio lo más alejados posibles para que las interacciones entre los electrones enlazantes y no enlazantes sean las menores posibles. Con lo cual para esta molécula, con dos dobles enlaces $C=O$, será lineal formando un ángulo de 180° .

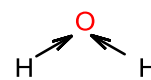
En cambio, en el caso del agua, el oxígeno central forma dos enlaces covalentes con los dos átomos de hidrógeno, y aún le quedan dos pares electrónicos no enlazantes, con lo que presenta cuatro dominios electrónicos y según el método empleado, estos se situarán según una distribución tetraédrica, en la que dos direcciones están ocupadas por los pares electrónicos no enlazantes, por lo que la geometría será sencillamente angular, con un ángulo inferior a los $109,5^\circ$, correspondientes a un tetraedro pues dicho método también nos indica que las repulsiones de los pares electrónicos no enlazantes con los enlazantes son más intensas lo que conlleva que el ángulo entre el oxígeno y los dos hidrógenos se cierra ligeramente.



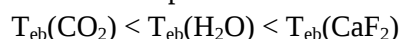
Los enlaces del dióxido de carbono serán polares pues el oxígeno y el carbono tienen diferente electronegatividad, siendo mayor en el caso del oxígeno, por lo que se forma un dipolo eléctrico cuyo momento dipolar estará dirigido hacia el oxígeno. Dado que los dos momentos dipolares serían iguales al estar formados por iguales átomos, y que la geometría de la molécula es lineal, dichos momentos dipolares se anularían dando lugar a un momento dipolar total igual a cero, siendo por tanto, una molécula apolar. Estas moléculas apolares presentan como única fuerza intermolecular las fuerzas de van der Waals de dispersión o de London, debidas a dipolos instantáneos originados por la no uniforme en un momento dado de la distribución de los electrones en el átomo, lo cual induciría otros momentos dipolares en las moléculas contiguas.



En el caso del agua, los enlaces oxígeno-hidrógeno también son polares por la diferente electronegatividad entre ambos, dirigidos los momentos dipolares hacia el oxígeno, más electronegativo, pero como la geometría de la molécula es angular, ambos momentos dipolares, que son iguales, no se anularían lo que conlleva que la molécula de agua sea polar. Además, la presencia de enlaces oxígeno-hidrógeno, un elemento de los más electronegativos, el oxígeno, y un átomo, el hidrógeno que es el más pequeño, determina que se formen enlaces de hidrógeno, que son interacciones entre los momentos dipolares de las moléculas de agua, que son especialmente intensas, en mayor medida que las fuerzas de van der Waals dipolo-dipolo y de dispersión, que también las presentaría, pero con una intensidad mucho menor. De ahí que el agua presente un punto de ebullición mayor que el dióxido de carbono. Pero el punto de ebullición del fluoruro de calcio, sería aún mayor que el



del agua, pues es sólido a temperatura ambiente debido al enlace iónico que presenta. Por tanto, el orden creciente de puntos de ebullición sería:



c. Las estructuras de Lewis del dióxido de carbono y el agua, que nos presentan los pares electrónicos compartidos y sin compartir de la molécula a partir de los electrones que presentan los átomos en el nivel de valencia serían, según lo comentado en el apartado anterior, las siguientes:

Al igual que también se ha comentado la geometría de ambas moléculas que sería lineal para el dióxido de carbono y angular para el agua.

2.- Conteste razonadamente:

a. ¿Puede ser espontánea una reacción endotérmica? En caso afirmativo, ¿en qué condiciones?

(Hasta 1,2 puntos)

b. Ordene, de menor a mayor, según su entropía: 1 g de hielo, 1 g de vapor de agua, 1 g de agua líquida.

(Hasta 0,8 puntos)

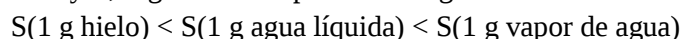
Solución: a. La condición de espontaneidad de una reacción se relaciona con el valor de la diferencia de la energía libre de la reacción, ΔG° . Ésta se calcula a partir de la expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Si es negativa, la reacción es espontánea, si es positiva no es espontánea y si es igual a cero se encuentra en equilibrio.

Si se nos plantea el caso de una reacción endotérmica, ésta presenta una variación de entalpía positiva, con lo que sea espontánea o no la reacción quedaría reducido al hecho de que el segundo sumando sea mayor que esa variación de entalpía positiva. Esto ocurrirá, por tanto cuando la variación de entropía sea positiva, es decir, que el desorden del sistema aumente y la temperatura sea alta dado que la variación de entropía, se mide en $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, suele ser menor que la variación de entalpía, se mide en cambio en kJ mol^{-1} , en valor absoluto; de ahí, que sólo cuando la temperatura sea lo suficientemente alta, el segundo sumando puede alcanzar un valor absoluto mayor que el primer sumando, y, en consecuencia, la variación de energía libre podría ser negativa.

b. Considerando que la entropía mide el grado de desorden de un sistema, los sólidos, a igualdad de otras condiciones (y, en este caso, en los tres supuestos es agua y la misma cantidad de masa, con lo cual existirá el mismo número de partículas, en este caso moléculas), tendrán un valor de entropía menor, dado que según la teoría cinética molecular, las partículas de un sólido ocupan posiciones fijas y solamente poseen un movimiento de vibración, siendo por tanto un sistema ordenado en gran medida. En cambio, las partículas de los líquidos sí pueden desplazarse unas respecto a las otras, aunque todavía existen fuerzas de interacción que determinan que no sean libres, independientes unas de otras de forma absoluta. Por último, los gases se consideran formados por partículas que no presentan fuerzas de interacción entre ellas, que se mueven libremente en línea recta, siendo los choques elásticos cuando se producen, por tanto, tendrán el nivel más alto de desorden de los tres supuestos. En base a estos hechos, el orden de menor a mayor, según su entropía será el siguiente:



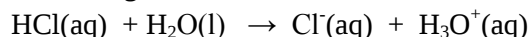
3.- Se dispone de 50 mL de una disolución de HCl 0,5 M. a. ¿Cuál es su pH?

(Hasta 0,8 puntos)

b. Si añadimos agua a los 50 mL de la disolución anterior hasta alcanzar un volumen de 500 mL, ¿cuál será el nuevo pH? (Hasta 0,8 puntos)

c. Describa el procedimiento a seguir y el material necesario para preparar la disolución del apartado b. (Hasta 0,4 puntos)

Solución: a. El ácido clorhídrico es un ácido fuerte y en ese rango de concentración se encontrará totalmente ionizado según la ecuación:



Por tanto, la concentración de HCl será la misma que la de cationes oxonio, dada la estequiometría, 1:1, de la ecuación. Como el pH se define como menos el logaritmo decimal de la concentración de cationes oxonio, podremos calcular el pH de la forma siguiente:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,5) = 0,30$$

b. Para calcular el nuevo pH, hay que considerar que al añadir solamente agua, el número de moles de ácido clorhídrico y, por tanto, de cationes oxonio, será el que había inicialmente, el cual se puede calcular a partir de la definición de la concentración molar:

$$n^\circ \text{ mol HCl} = n^\circ \text{ mol H}_3\text{O}^+ = 0,050 \text{ L} \times 0,5 \text{ mol L}^{-1} = 0,025 \text{ mol H}_3\text{O}^+$$

La nueva concentración obtenida al diluir con agua será:

$$c = \frac{0,025 \text{ mol H}_3\text{O}^+}{0,500 \text{ L}} = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$$

Y el nuevo pH:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,05) = 1,30$$

En ambos casos no se considera los cationes oxonio provenientes de la autoionización del agua, dado que su concentración sería muy baja ($10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) en comparación con los provenientes de la ionización del ácido fuerte.

c. Para realizar esta operación en el laboratorio, tomaríamos el volumen indicado, los 50 mL, lo trasvasaríamos a un matraz aforado de 500 mL, lavaríamos varias veces el recipiente en el que hubieran estado los citados 50 mL con pequeñas cantidades de agua destilada para arrastrar cualquier posible resto de la disolución inicial, incorporando dichos volúmenes de agua al matraz aforado anterior y agitando la mezcla resultante. Una vez que se considere que ya no quedan restos de la disolución inicial, se completaría el volumen del matraz aforado con agua destilada, añadiendo ésta en diversas porciones y agitando la mezcla resultante cada vez. Cuando se llegue a la proximidad de la línea de enrase, se añade el resto de agua destilada con una pipeta lentamente hasta que la superficie libre de la disolución quede tangente a la línea de enrase por encima de ella.

4.- Explique razonadamente si son ciertas o no cada una de las siguientes afirmaciones:

a. El número de oxidación del cloro en ClO_3^- es -1 y el del manganeso en MnO_4^{2-} es +6. (Hasta 0,4 puntos)

b. Un elemento se reduce cuando su número de oxidación cambia de menos negativo a más negativo. (Hasta 0,8 puntos)

c. Una especie se oxida cuando gana electrones. (Hasta 0,8 puntos)

Solución: a. En el caso del ion clorato, el oxígeno actúa con número de oxidación de -2, como siempre salvo en los peróxidos, por lo que dado que hay tres oxígenos, con un número total de oxidación de -6, y el anión tiene una carga negativa, el número de oxidación del cloro debe ser de +5, con lo que la primera afirmación es falsa, aunque la segunda parte sí sea correcta pues en el anión manganato, dado que hay cuatro oxígenos, con número total de oxidación de -8, el

manganeso sí actúa con un número de oxidación de +6, para que el anión tenga dos cargas negativas.

b. Esta segunda afirmación sí es correcta pues se presenta una reducción cuando un elemento gana electrones, por lo que si tiene un número de oxidación negativo, $-n$, al ganar electrones pasará a un número de oxidación, $-m$, que será más negativo: $-m < -n$.

c. Es falsa pues como se ha indicado en el apartado anterior la reducción es el proceso que implica una ganancia de electrones, mientras que la oxidación implica la pérdida de electrones, por ejemplo, cuando un metal se oxida, pasa de un número de oxidación de cero a un valor positivo al perder electrones:



5.- A 1 L de disolución de nitrato de plata ($AgNO_3$) de concentración $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ se le añade, gota a gota, una disolución 0,001 M de cloruro de sodio. Cuando se han añadido $1,8 \text{ cm}^3$ de esta disolución, comienza a precipitar un compuesto. Considere que los volúmenes son aditivos.

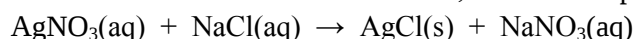
a. Escriba la reacción que tiene lugar y especifique el compuesto que ha precipitado.

(Hasta 0,8 puntos)

b. Calcule la constante del producto de solubilidad del compuesto que ha precipitado.

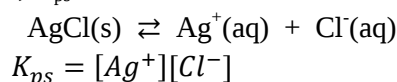
(Hasta 1,2 puntos)

Solución: **a.** La reacción que tiene lugar es la precipitación de una sal insoluble, el cloruro de plata, a partir de las disoluciones de dos sales solubles, el nitrato de plata y el cloruro de sodio:

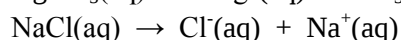


b. Dado que se indica que empieza a precipitar cuando se han añadido $1,8 \text{ cm}^3$ de la disolución de cloruro de sodio, la concentración que hubiera en dicho momento correspondería a la solubilidad de la sal insoluble el cloruro de plata, la más mínima cantidad por encima de dicho valor determina su precipitación.

El equilibrio entre la sal insoluble y sus iones, se representa por la expresión siguiente, conocida como producto de solubilidad, K_{ps} :



Las ecuaciones de ionización de las sales solubles son las siguientes:



Dada la estequiometría de las ecuaciones, la concentración de las sales será igual a la de los respectivos iones. Por tanto, podemos calcular el número de moles de catión plata que había inicialmente, a través de la definición de la concentración molar y despejando dicha magnitud:

$$n^{\circ} \text{ mol } Ag^{+} = n^{\circ} \text{ mol } AgNO_3 = V \times c = 1 \text{ L} \times 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol } dm^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol } Ag^{+}$$

De igual forma podemos calcular el número de moles del anión cloruro, que serán de igual forma iguales al número de moles de la sal, el cloruro de sodio:

$$n^{\circ} \text{ mol } Cl^{-} = n^{\circ} \text{ mol } NaCl = V \times c = 0,0018 \text{ dm}^3 \times 0,001 \text{ mol } dm^{-3} = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol } Cl^{-}$$

Las concentraciones de ambos iones, necesarias para calcular el producto de solubilidad, se calcularán a partir de dichos números de moles y el volumen de la disolución resultante, que considerando que son aditivos, será la suma de los dos volúmenes, 1 L y $1,8 \text{ cm}^3$, es decir, $1,0018 \text{ dm}^3$:

$$[Ag^{+}] = \frac{1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{1,0018 \text{ dm}^3} = 9,98 \cdot 10^{-5} \text{ mol } dm^{-3}$$

$$[Cl^-] = \frac{1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{1,0018 \text{ dm}^3} = 1,80 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

Por tanto, el producto de solubilidad será:

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 9,98 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \times 1,80 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} = 1,79 \cdot 10^{-10}$$