

JUNIO 2018

OPCIÓN A

Pregunta A1.- Responda justificadamente a las siguientes preguntas:

- a) Para los átomos A ($Z = 7$) y B ($Z = 26$) escriba la configuración electrónica, indique el número de electrones desapareados y los orbitales en los que se encuentran.
 b) Los iones K^+ y Cl^- tienen aproximadamente el mismo valor de sus radios iónicos, alrededor de 0,134 nm. Justifique si sus radios atómicos serán mayores, menores o iguales a 0,134 nm.
 c) Calcule la menor longitud de onda en nm de la radiación absorbida del espectro de hidrógeno.
 Datos. $RH = 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$.
 Puntuación máxima por apartado: 0,75 puntos apartados a) y c); 0,5 puntos apartado b).

- a) A ($Z = 7$): $1s^2 2s^2 2p^3$ tiene 3 electrones desapareados en los orbitales 2p
 B ($Z = 26$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ tiene 4 electrones desapareados en los orbitales 3d

- b) El radio de K es mayor respecto al K^+ ya que tiene un electrón más que y además está situado en una nueva capa ($4s^1$)
 El Cl tiene un radio menor que su correspondiente ión Cl^- ya que tiene un ión menos y es mayor el efecto de contracción por parte del núcleo en el Cl que en el Cl^- al contener éste más electrones que protones.

- c) Utilizamos la expresión: $\frac{1}{\lambda} = RH \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$

Como nos pide la menor longitud de onda, establecemos que $n_1 = 1$ y $n_2 = \infty$, de modo que:

$$\frac{1}{\lambda} = RH \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \rightarrow \frac{1}{\lambda} = 1'097 \cdot 10^7 \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{\infty} \right) = 1'097 \cdot 10^7 \rightarrow \lambda = 9'115 \cdot 10^{-8} \text{ m} = \mathbf{91'16 \text{ nm}}$$

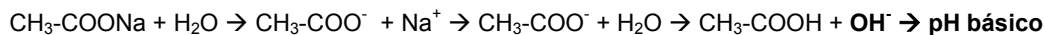
Pregunta A2.- Razone si el pH que resulta al mezclar las disoluciones indicadas es ácido, básico o neutro.

- a) 50 mL de ácido acético 0,1 M + 50 mL de hidróxido de sodio 0,1 M.
 b) 50 mL de ácido clorhídrico 0,1 M + 100 mL de hidróxido de sodio 0,05 M.
 c) 50 mL de ácido clorhídrico 0,1 M + 50 mL de hidróxido de sodio 0,05 M.
 d) 50 mL de ácido clorhídrico 0,1 M + 50 mL de amoníaco 0,1 M.

Datos: pK_a (ácido acético) = 5; pK_b (amoníaco) = 5.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

- a) Primero vemos que el nº de moles de ácido y de base es el mismo: $50 \cdot 10^{-3} \cdot 0'1 = 5 \cdot 10^{-3}$ moles. La sal que se forma procede de un ácido débil y una base fuerte, que al hidrolizarse de nuevo, nos da una disolución básica.



El Na^+ no hidroliza porque al venir de una base fuerte, es un ácido conjugado débil y por eso no es capaz de hidrolizarse

- b) La reacción se produce entre un ácido fuerte y una base fuerte, con lo cual, tenemos que ver el número de moles de ambos, si es el mismo podemos decir que la disolución es neutra:

$$\text{nº moles HCl} = 50 \cdot 10^{-3} \cdot 0'1 = 5 \cdot 10^{-3}; \text{ nº moles de NaOH} = 100 \cdot 10^{-3} \cdot 0'05 = 5 \cdot 10^{-3}$$

Por tanto se han neutralizado todos los moles y por tanto el **pH es neutro**

- c) Estamos en la misma situación que el apartado anterior, vamos a ver los moles que hay ahora de ácido y base:

$$\text{nº moles HCl} = 50 \cdot 10^{-3} \cdot 0'1 = 5 \cdot 10^{-3}; \text{ nº moles de NaOH} = 50 \cdot 10^{-3} \cdot 0'05 = 2'5 \cdot 10^{-3}$$

Como hay más moles de ácido que de base, se neutralizan solo los $2'5 \cdot 10^{-3}$ moles de base, quedando restos de ácido, por lo tanto el **pH es ácido**.

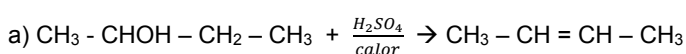
d) En este caso, el número de moles es el mismo, pero como lo que tenemos es un ácido fuerte con una base débil, la hidrólisis de la sal nos da una disolución ácida

$\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- \rightarrow$ El Cl^- no hidroliza porque es una base conjugada débil ya que procede de un ácido fuerte mientras que el ión amonio sí: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$ **pH ácido**

Pregunta A3.- Escriba las reacciones propuestas, indicando de qué tipo son y nombrando los productos mayoritarios obtenidos:

- Butan-2-ol + ácido sulfúrico/calor.
- Propan-2-ol + permanganato de potasio (oxidante).
- Propan-1-ol + ácido etanoico.
- Cloroetano + hidróxido de sodio.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.



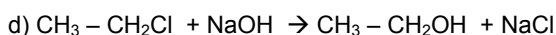
Se trata una reacción de eliminación (deshidratación) del alcohol formando un alqueno, el 2-buteno.



El 2- propanol se oxida a propanona.



Es una reacción de esterificación en la que se produce etanoato de propilo.



Es una reacción de sustitución donde se obtiene etanol y cloruro de sodio.

Pregunta A4.- En un reactor de 20 L, una mezcla gaseosa constituida inicialmente por 7 mol de hidrógeno y 5 mol de yodo, se calienta a 350 °C. En el equilibrio, $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$, hay 8,6 mol de yoduro de hidrógeno gaseoso. La entalpía de la reacción es $\Delta H = -10,83 \text{ kJ}$.

- Indique cómo se modifica el equilibrio al aumentar la temperatura.
- Calcule la constante de equilibrio K_c .
- Calcule la presión parcial de hidrógeno en el equilibrio.

Datos: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos apartado a); 0,75 puntos apartados b) y c).

a) La reacción es la siguiente: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g}) \quad \Delta H = -10,83 \text{ kJ}$

Al tratarse de una reacción exotérmica, al aumentar la temperatura, el equilibrio se desplaza hacia donde la reacción sea endotérmica, por tanto se dirige hacia la izquierda, es decir, se descompone el HI formándose H_2 e I_2 .

b)

	H_2	+	I_2	\rightarrow	2HI
n_0	7		5		0
n_{eq}	$7 - x$		$5 - x$		$2x = 8,6 \rightarrow x = 4,3$
$[\]_{\text{eq}}$	$\frac{7 - 4,3}{20}$		$\frac{5 - 4,3}{20}$		$\frac{8,6}{20}$

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{0,43^2}{0,135 \cdot 0,035} = 39,13$$

c) Si tenemos en cuenta la ecuación de los gases ideales: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2,7 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 623 \text{ K}}{20 \text{ L}} = 6,90 \text{ atm}$$

Pregunta A5.- Una muestra de dióxido de manganeso reacciona con ácido clorhídrico comercial de densidad $1,18 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ y una riqueza del 38% en masa, obteniéndose cloro gaseoso, cloruro de manganeso (II) y agua.

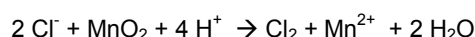
- Escriba y ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción.
 - Escriba la reacción molecular global ajustada por el método del ion electrón.
 - Calcule la masa de dióxido de manganeso de la muestra si se obtienen 7,3 L de gas cloro, medidos a 1 atm y 20 °C.
 - Calcule el volumen de ácido clorhídrico comercial que se consume en la reacción.
- Datos. $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; Masas atómicas: H = 1,0; O = 16,0; Cl = 35,5; Mn = 55,0.
Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

a) $\text{MnO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ Esta es la reacción que se está produciendo.

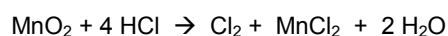
Sabiendo los nº de oxidación, comprobamos que el Cl pasa de (-1) a 0; y el Mn pasa de (+ 4) a (+ 2); luego el Cloro se oxida y el Manganeso se reduce:



b) Como el número de electrones que se desprenden en la oxidación es el mismo que el que se cogen en la reducción, la ecuación iónica neta es:



Por tanto, la reacción molecular global es:



c) El número de moles de cloro obtenido se calculan aplicando la ecuación de los gases ideales ($P \cdot V = n \cdot R \cdot T$):

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 7,3 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}} = 0,303 \text{ moles}$$

Por la estequiometría de la reacción, comprobamos la relación de moles entre el dióxido de manganeso y el cloro es 1:1; luego si obtenemos 0,303 moles de cloro, partimos de 0,303 moles de dióxido de manganeso y la masa entonces es:

$$\text{Masa MnO}_2 = n^\circ \text{ moles} \cdot M_m \rightarrow \text{masa MnO}_2 = 0,303 \text{ moles} \cdot 87 \text{ g/mol} = \mathbf{26,36 \text{ g}}$$

d) A partir de la estequiometría ve os que 1 mol MnO_2 : 4 HCl

$$\frac{87 \text{ g MnO}_2}{4 \cdot 36,5 \text{ g HCl}} = \frac{26,36 \text{ g MnO}_2}{x \text{ g HCl}} \rightarrow x = 44,24 \text{ g HCl puro}$$

Como el HCl que tenemos es un ácido comercial del 30% de riqueza:

$$\% \text{ Riqueza} = \frac{\text{masa sustancia pura}}{\text{masa sustancia comercial}} \cdot 100$$

$$\text{Masa del HCl} = \frac{44,24 \cdot 100}{38} = 116,42 \text{ g}$$

Como sabemos la densidad del HCl, sabiendo la masa, podemos calcular el volumen:

$$d = \frac{m}{v} \rightarrow v = \frac{m}{d} = \frac{116,42 \text{ g}}{1180 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,0986 \text{ L} = \mathbf{98,6 \text{ ml}}$$

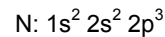
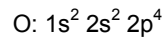
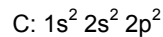
OPCIÓN B

Pregunta B1.- Para las moléculas NH₃ y CO₂:

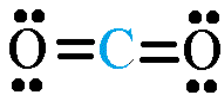
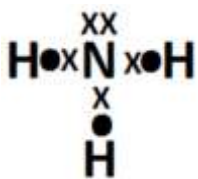
- Justifique el número de pares de electrones enlazantes y los pares libres del átomo central.
- Indique su geometría y la hibridación que presenta el átomo central.
- Justifique las fuerzas intermoleculares que presentan.
- Explique su polaridad.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

a) Primero hacemos las configuraciones electrónicas de los átomos que forman las moléculas de amoníaco y dióxido de carbono:



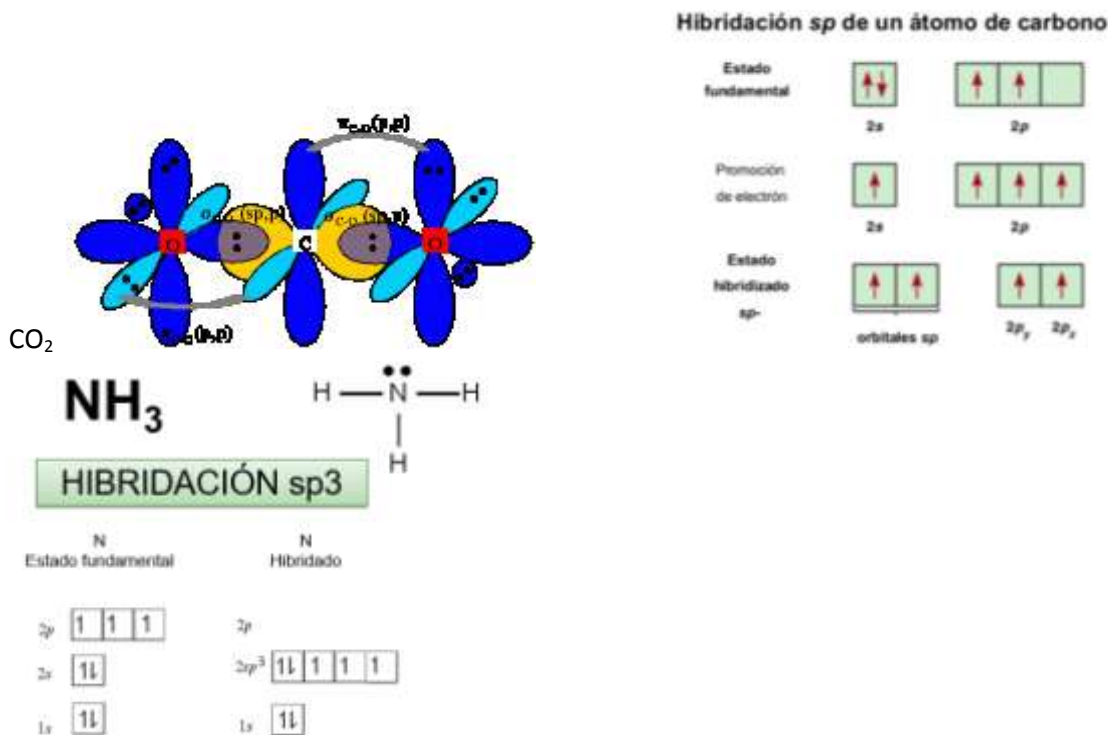
Las estructuras de Lewis de ambas moléculas son:



El carbono no tiene electrones libres, dispone de cuatro pares de electrones enlazantes, mientras que el N posee un par de electrones libres y tres pares de electrones enlazantes.

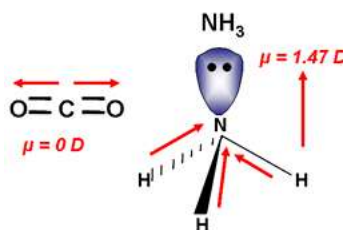
b) Según la teoría de la RPECV, la molécula de CO₂ es lineal dado que el C no tiene electrones libres; el NH₃ tiene geometría piramidal trigonal, ya que los electrones libres que tiene el N producen repulsión sobre los electrones enlazantes.

Con respecto a la hibridación, en el CO₂ es una hibridación sp y en el NH₃ es una hibridación sp³



c) En el caso del CO₂, las fuerzas serían las producidas entre dipolos temporales, es decir, Fuerzas de Van der Waals (en concreto son fuerzas de London). En el caso del amoníaco, se producen enlaces por puente de hidrógeno.

d) El CO₂ es apolar mientras que el NH₃ es polar.



Pregunta B2.- Se tiene un compuesto A de fórmula C₃H₆O.

- Sabiendo que A por reducción da lugar a un alcohol primario B, formule y nombre ambos compuestos.
- Escriba la reacción de A con un oxidante y nombre el producto obtenido C.
- Escriba la reacción que se produce entre B y C y nombre el producto obtenido.
- Formule y nombre un isómero de función de A.

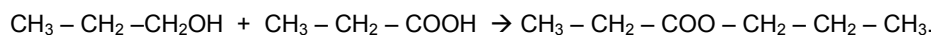
Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

a) Un alcohol primario se puede obtener por reducción de un aldehído, por lo que los compuestos A y B pueden ser: CH₃-CH₂-CHO (propanal) y CH₃-CH₂-CH₂OH (propanol)

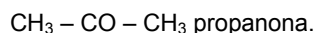
b) Cuando se oxida un aldehído produce un ácido, en este caso el ácido propanoico



c) La reacción entre un alcohol y un ácido es una esterificación y en este caso se produce propanoato de propilo.



d) Puede ser la propanona, se cambia el grupo aldehído por una cetona:



Pregunta B3.- Se tiene una disolución acuosa de nitrato de plata y nitrato de bario sobre la que se va añadiendo otra que contiene iones sulfato.

- Formule los equilibrios de precipitación resultantes.
- Determine la solubilidad de ambos sulfatos en M y g·L⁻¹.
- Justifique cómo afecta a la solubilidad del Ag₂SO₄ la adición de sulfato de potasio.

Datos. K_s: Ag₂SO₄ = 1,6×10⁻⁵; BaSO₄ = 1,1×10⁻¹⁰. Masas atómicas: O = 16; S = 32; Ag = 108; Ba = 137.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos apartado a) y c); 1 punto apartado b).



b) Como sabemos los productos de solubilidad, podemos sacar la solubilidad

En el caso del sulfato de plata es: $K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}] \rightarrow K_s = 4s^2 \cdot s = 4s^3 \rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,6 \times 10^{-5}}{4}} = \mathbf{0'016 \text{ M}}$
 En gL⁻¹: 0'016 mol L⁻¹ · 312 g mol⁻¹ = **4'99 g L⁻¹**

En el caso del sulfato de bario: $K_s = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = s^2 \rightarrow s = \sqrt{1'1 \cdot 10^{-10}} = 1'05 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
 En g L⁻¹: 1'05 · 10⁻⁵ mol L⁻¹ · 233 g mol⁻¹ = **2'45 g L⁻¹**

c) Como aumenta la concentración del ión sulfato (efecto del ion común), la solubilidad de la sal disminuirá.

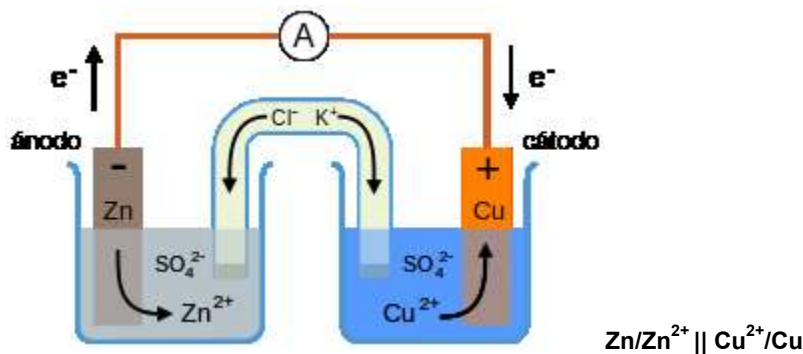
Pregunta B4.- A partir de los potenciales de reducción estándar que se adjuntan:

- Explique detalladamente cómo construir una pila Daniell.
- Escriba las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo de la pila Daniell e indique el sentido del movimiento de los iones metálicos en sus respectivas disoluciones.
- Razone si en un recipiente de Pb se produce alguna reacción química cuando se adiciona una disolución de Cu^{2+} .

Datos. E_0 (V): $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb} = 0,13$; $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34$; $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76$.

Puntuación máxima por apartado: 0,75 puntos apartados a) y c); 0,5 puntos apartado b).

a) En el ánodo colocamos un electrodo de Zn sumergido en una disolución de ZnSO_4 1 M ya que es allí donde se va a producir la oxidación y en cátodo, que es donde se produce la reducción, podemos poner un electrodo de Cu sumergido en una disolución de CuSO_4 . Entre medias colocamos un puente salino con una sal como cloruro de potasio. También colocamos un voltímetro que se va a colocar uniendo los electrodos mediante cables de conexión.



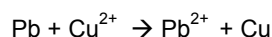
b) Las semirreacciones son:

Semirreacción de oxidación: $\text{Zn} - 2 e^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ (Ánodo)

Semirreacción de reducción: $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}$ (Cátodo)

En el ánodo se pasa de Zn a Zn^{2+} mientras que en el cátodo, lo que ocurre es que el Cu^{2+} pasa a Cu.

c) Teniendo en cuenta los potenciales de reducción del Pb y del Cu y sabiendo que el potencial del cátodo es mayor que el del ánodo, tendremos que el plomo se debe oxidar en esta reacción y el cobre se reduce, luego la reacción será:



El potencial de la pila en este caso es: $\epsilon^0 = \epsilon^0_{\text{cátodo}} - \epsilon^0_{\text{ánodo}} = 0'34 - 0'13 = 0'21 \text{ V}$

Al ser positivo el potencial de la pila formada, **la reacción sí puede tener lugar**

Pregunta B5.- Se disuelven 0,675 gramos de ácido cianhídrico en agua hasta completar 500 mL de disolución.

- Determine su concentración molar.
- Calcule su pH.
- Calcule la concentración que debe tener una disolución de ácido clorhídrico para que tenga el mismo pH que la disolución de ácido cianhídrico.

Datos: pKa (ácido cianhídrico) = 9,2. Masas atómicas: H = 1; C = 12; N = 14.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos apartado a); 0,75 puntos apartados b) y c).

a) El número de moles de HCN será:

$$n = \frac{0'675}{1 + 12 + 14} = 0'025$$

Y la concentración del HCN es: $[\text{HCN}] = \frac{0'025}{0'5} = 0'05 \text{ M}$

b) Es un ácido débil por tanto:

	HCN	+	H ₂ O	→	CN ⁻	+	H ₃ O ⁺
[] ₀	0'05				0		0
[] _{eq}	0'05 - x				x		x

Como sabemos que $Ka = \frac{[CN^-][H_3O^+]}{[HCN]} = \frac{x^2}{0'05-x}$ y $Ka = 10^{-pKa}$

$$6'31 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0'05 - x} \rightarrow x = [H_3O^+] = 5'62 \cdot 10^{-6}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 5'62 \cdot 10^{-6} = \mathbf{5'25}$$

c) Al ser un ácido fuerte, el HCl se disocia por completo, por lo que su concentración debe ser la misma que la concentración de protones del apartado b, por tanto tiene que ser $\mathbf{5'62 \cdot 10^{-6} M}$