

JUNIO 2018
OPCIÓN A

Pregunta A1.- Un elemento químico posee una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$. Justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- Pertenece al grupo 17 del Sistema Periódico.
- Se encuentra situado en el tercer periodo.
- Conduce la electricidad en estado sólido.
- Los números cuánticos $(3, 1, -2, +\frac{1}{2})$ corresponden a un electrón de este elemento.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Por la configuración electrónica podemos determinar el periodo de un elemento químico fijándonos en el número cuántico principal de la capa más externa de la configuración y el grupo, teniendo en cuenta el número de electrones que hay en la capa de valencia (capa más externa).

Según esto y fijándonos en la configuración $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$, observamos que el número cuántico principal es el 4 y que el número de electrones que hay en la capa de valencia es 8.

A partir de aquí podemos contestar:

- FALSO:** En la capa de valencia hay 8 electrones, luego se encuentra en el Grupo 8.
- FALSO:** Se encuentra en el 4º periodo ($4s^2$).
- VERDADERO:** Es un metal de transición y como todos los metales, conduce la electricidad. Lo podemos justificar teniendo en cuenta el modelo de la nube de electrones; según este modelo los electrones se mueven libremente permitiendo el paso de corriente eléctrica a través de la red catiónica.
- FALSO:** m no puede tener como valor -2, porque m toma valores entre -l, 0, +l. Como en este caso, l = 1; m tendría que ser -1, 0, +1; nunca -2

Pregunta A2.- Responda a las siguientes cuestiones:

- Escriba los equilibrios de disociación en agua de HNO_2 , NH_3 y HSO_4^- e indique si actúan como ácido o como base.
- Se dispone de una disolución de ácido acético 0,2 M y otra de igual concentración de ácido salicílico. Justifique cuál de las dos tiene menor pH.
- Calcule el pH de una disolución de amoníaco 0,45 M.

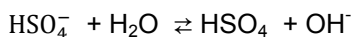
Datos:

$K_a(\text{HNO}_2) = 5,6 \times 10^{-4}$; $K_a(\text{HSO}_4^-) = 1,0 \times 10^{-2}$; $K_a(\text{ácido acético}) = 1,8 \times 10^{-5}$; $K_a(\text{ácido salicílico}) = 1,1 \times 10^{-3}$;
 $K_b(\text{amoníaco}) = 1,8 \times 10^{-5}$.

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

- $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$ Actúa como **ácido**
- $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ Actúa como **base**
- $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ Actúa como **ácido**.

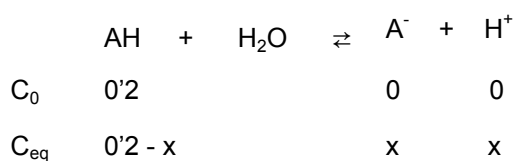
En el caso del Hidrógenosulfato de hidrógeno, vemos que también puede actuar como **base** si lo que ocurre en la disolución es:



Podemos decir que es una sustancia anfótera, aunque debido a su alta K_a , podemos determinar que se comportaría más como ácido.

b) Como las dos disoluciones tienen la misma concentración, el menor pH la tendrá aquella disolución que tenga la constante de acidez mayor, por tanto será la del **ácido salicílico**.

Si hacemos los cálculos para comprobarlo, veremos:



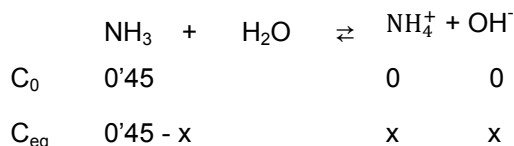
En el caso del ácido acético:

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \rightarrow 1'8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0'2-x} \rightarrow x = 1'9 \cdot 10^{-3} \rightarrow pH = -\lg 1'9 \cdot 10^{-3} = 2'78$$

Y en el caso del ácido salicílico:

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \rightarrow 1'1 \cdot 10^{-3} = \frac{x^2}{0'2-x} \rightarrow x = 0'046 \rightarrow pH = -\lg 0'046 = 1'33$$

c)



$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \rightarrow 1'8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0'45-x}$$

Como el amoníaco es una base débil, podemos descartar x frente a 0'45:

$$1'8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0'45} \rightarrow 1'8 \cdot 10^{-5} \cdot 0'45 = x^2 \rightarrow x = \sqrt{8'1 \cdot 10^{-6}} = 2'85 \cdot 10^{-3} M$$

Con la concentración de OH⁻ sacamos el pOH: pOH = -lg [OH⁻] = -lg 2'85 · 10⁻³ = 2'54

Y el pH es: pH = 14 - pOH → pH = 14 - 2'54 = **11'46**

Pregunta A3.- Responda a las siguientes cuestiones:

a) Escriba dos isómeros de función con la fórmula C₃H₆O y nómbralos.

b) Formule la reacción, indique de qué tipo es, nombre la regla que se sigue para la obtención del producto mayoritario y nombre el reactivo y el producto: CH₃-CHOH-CH₂-CH₃ + H₂SO₄/calor →

c) Nombre y escriba la fórmula del producto de la reacción de CH₃-CH₂-CH₂-CHO con un reductor.

$$P_{B_2} = \frac{n_{B_2}}{n_t} P_t = \frac{n_{\text{O}_2} \frac{1}{2} \alpha}{n_{\text{O}_2} (1 + \frac{1}{2} \alpha)} P_t = \frac{\frac{1}{2} \cdot 0'65}{1 + 0'65/2} \cdot 0'25 = \mathbf{0'0613 \text{ atm}}$$

b) A partir de las presiones parciales podemos sacar la K_p y a partir de la K_p calculamos la K_c

$$K_p = \frac{P_{AB_2} P_{B_2}^{1/2}}{P_{AB_3}} = \frac{0'1226 \cdot 0'0613^{1/2}}{0'066} = \mathbf{0'46}$$

Sacamos la diferencia de moles: $\Delta n = n_{\text{productos}} - n_{\text{reactivos}} = 1 + \frac{1}{2} - 1 = \frac{1}{2}$

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} \rightarrow K_c = 0'46 (0'082 \cdot 298)^{1/2} = \mathbf{0'093}$$

Pregunta A5.- A partir de los potenciales de reducción que se adjuntan, conteste razonadamente:

a) ¿Qué metales de la lista se disolverán en una disolución de HCl 1 M?

b) Se dispone de tres recipientes con disoluciones de nitrato de plata, nitrato de cinc y nitrato de manganeso (II). En cada uno se introduce una barra de hierro ¿en qué caso se formará una capa del otro metal sobre la barra de hierro?

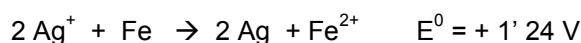
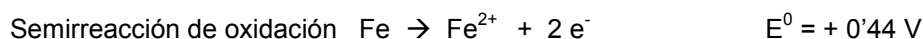
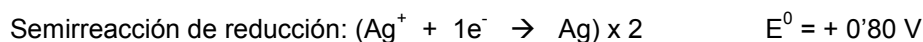
Datos. $E^0(V)$: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44$; $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76$; $\text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,80$; $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34$; $\text{Na}^+/\text{Na} = -2,71$;
 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn} = -1,18$.

Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

a) Teniendo en cuenta que el potencial estándar del H es: $E^0(V)$: $(\text{H}^+/\text{H}) = 0$, podemos afirmar que se podrán disolver (oxidar) aquellos metales que tengan un potencial de reducción menor que el potencial del H; en este caso, son: Fe; Zn; Na y Mn

b) Para que se deposite una capa de otro metal sobre la barra de hierro, de forma espontánea, se debe producir la reducción del catión de la sal correspondiente a su forma metálica, a la vez que la barra de Fe se oxidará a Fe^{2+} .

Teniendo en cuenta los datos del problema, solo se puede reducir la plata, ya que el $E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) > E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$



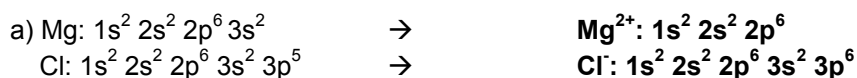
En el caso del nitrato de cinc y del nitrato de manganeso (II) no se depositaría metal sobre la barra de Fe de forma espontánea ya que la suma de potenciales nos da negativa.

OPCIÓN B

Pregunta B1.- Considere los elementos Mg y Cl:

- Escriba la configuración electrónica de Mg^{2+} y Cl^- .
- Indique los números cuánticos del electrón más externo del Mg.
- Ordene los elementos por orden creciente de tamaño y justifique la respuesta.
- Ordene los elementos por orden creciente de primera energía de ionización y justifique la respuesta.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.



b) La capa más externa del Mg es la $3s^2$, por tanto los números cuánticos son:

$$n = 3 \rightarrow l = 0, 1, 2; \text{ como el orbital es } s; l = 0; m = 0 \text{ y } s = \pm \frac{1}{2}$$

$$(3, 0, 0, \pm \frac{1}{2})$$

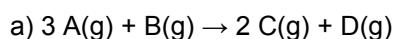
c) Los dos elementos se encuentran en el mismo periodo, pero el cloro tiene mayor n° atómico que el magnesio; por eso mismo, los electrones son atraídos con más fuerza en el cloro que en el magnesio y por esa razón el radio del Cloro es menor que el del Magnesio: **Cl < Mg**

d) La energía de ionización es la energía necesaria que hay que aplicar para arrancar un electrón de un átomo en estado gaseoso; dicho esto, como el Cloro tiene más electrones en su última capa (solo le falta 1 electrón para alcanzar la configuración de gas noble), será mayor la E.I. que se necesita para arrancar un electrón que en el Mg, por tanto **E.I. Mg < E.I. Cl**

Pregunta B2.- La reacción $3 A(g) + B(g) \rightarrow 2 C(g) + D(g)$ es de orden 1 respecto de A y de orden 2 respecto de B.

- Escriba la velocidad de la reacción en función de cada especie y justifique si la velocidad de desaparición de B es doble de la velocidad de desaparición de A.
- Obtenga las unidades de la constante de velocidad.
- Razone si la reacción directa es endotérmica sabiendo que la energía de activación es 35 kJ y la de la reacción inversa es 62 kJ.
- Explique cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento de volumen a temperatura constante.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.



$$v = -\frac{1}{3} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt}$$

La velocidad de desaparición de los compuestos A y B depende de sus coeficientes estequiométricos, de modo que si decimos que la velocidad de desaparición de B es el doble que la velocidad de desaparición de A, es falso; según la relación estequiométrica es 3:1 y por tanto, la velocidad de desaparición de B es el triple que la de A

$$\frac{-1}{3} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} \rightarrow v_A = 3v_B$$

b) Según el enunciado la ecuación de la velocidad de la reacción es: $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$

$$\text{La constante de la reacción es: } k = \frac{v}{[A][B]^2} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = \frac{\text{s}^{-1}}{\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = \text{mol}^{-2} \text{L}^2 \text{s}^{-1}$$

c) La reacción es falsa ya que para que la reacción directa fuera endotérmica, es decir, se absorbe calor, la energía de activación directa tendría que ser mayor que la inversa y en este caso no es así:

$\Delta E = E_{a \text{ inversa}} - E_{a \text{ directa}} = 62 - 35 = 27 \text{ KJ}$, lo que indica que la reacción es exotérmica porque se están desprendiendo 27 KJ

d) Si aumenta el volumen manteniendo constante la temperatura, lo que ocurre es que disminuye la concentración de los reactivos (A y B) y al ser directamente proporcionales a la velocidad de reacción, la velocidad disminuirá también.

Pregunta B3.- En una celda electrolítica se introduce cloruro de sodio fundido, obteniéndose cloro molecular y sodio metálico.

- Escriba las reacciones que se producen en el ánodo y en el cátodo de la celda electrolítica.
- Calcule el potencial necesario para que se produzca la electrolisis.
- Calcule el tiempo requerido para que se desprenda 1 mol de Cl_2 si se emplea una intensidad de 10 A.

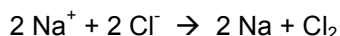
Datos. E^0 (V): $\text{Cl}_2/\text{Cl}^- = 1,36$; $\text{Na}^+/\text{Na} = -2,71$; $F = 96485 \text{ C}$.

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

a) En el cátodo se produce la reducción del Na^+ dando Na y en el ánodo la oxidación del Cl^- desprendiendo Cl_2 , por tanto:

Semirreacción de reducción: $(\text{Na}^+ + 1 e^- \rightarrow \text{Na}) \times 2$

Semirreacción de oxidación: $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 e^-$



b) $E^0 = E^0 \text{ cátodo} - E^0 \text{ ánodo} = -2,71 \text{ V} - 1,36 \text{ V} = -4,07 \text{ V}$.

Al dar un valor negativo, indica que es un proceso no espontáneo, se trata de una electrólisis que necesita 4,07 V para que se lleve a cabo.

c) A partir de la ecuación de Faraday y teniendo en cuenta que un mol de cloro pesa 71 g, podemos calcular el tiempo que nos piden:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \rightarrow t = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot I} = \frac{71 \text{ g} \cdot 2 \cdot 96485 \text{ C}}{71 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 10 \text{ A}} = 19.297 \text{ s}$$

[Otro modo de calcular el tiempo es mediante factores de conversión:]

$$1 \text{ mol Cl}_2 \cdot \frac{2 \text{ mol } e^-}{1 \text{ mol Cl}_2} \cdot \frac{96485 \text{ C}}{1 \text{ mol } e^-} = 192.970 \text{ C}$$

$$\text{Como } q = I \cdot t \rightarrow t = \frac{q}{I} \rightarrow t = \frac{192970 \text{ C}}{10 \text{ A}} = 19.297 \text{ s}$$

Pregunta B4.- Se dispone de H_2SO_4 comercial de 96,4% de riqueza en masa y densidad $1,84 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. Calcule:

- El volumen de ácido comercial que se necesita para preparar 200 mL de disolución 0,5 M.
- El pH de la disolución resultante de mezclar 25 mL de disolución 0,1 M de H_2SO_4 con 50 mL de disolución 0,5 M de NaOH. Suponga los volúmenes aditivos.

Datos. Masas atómicas: H = 1; O = 16; S = 32.

Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

a) Calculamos la molaridad de molaridad de la disolución:

Si consideramos 1 L de disolución y teniendo en cuenta la densidad de la disolución:

$$d = m/v \rightarrow m_d = d \cdot v = 1'84 \text{ g/ml} \cdot 1000 \text{ ml} = 1840 \text{ g}$$

Como tenemos que el ácido tiene una riqueza en masa del 96'4%, podemos calcular la masa del ácido y con la masa los moles que son necesarios para calcular la molaridad:

$$\% \text{ riqueza en masa} = \frac{\text{masa soluto}}{\text{masa disolución}} \cdot 100 \rightarrow ms = \frac{R \cdot md}{100} = \frac{96'4 \cdot 1840 \text{ g}}{100} = 1773'8 \text{ g}$$

$$n^{\circ} \text{ moles} = \frac{\text{masa (g)}}{Mm (H_2SO_4)} \rightarrow n^{\circ} \text{ moles} = \frac{1773'8 \text{ g}}{98 \text{ g/mol}} = 18'1 \text{ mol}$$

$$M = \frac{n^{\circ} \text{ moles soluto}}{L \text{ disolución}} = \frac{18'1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 18'1 \text{ mol/l}$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{Podemos calcular la molaridad por factores de conversión:} \\ 1'84 \frac{\text{g disolución}}{\text{ml disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{96'4 \text{ g } H_2SO_4}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{98 \text{ g } H_2SO_4} = 18'1 \text{ M} \end{array} \right]$$

Una vez calculada la molaridad, podemos calcular el volumen que necesitamos para obtener 200 ml 0'5 M
Lo hacemos de dos modos posibles:

$$1.- M_i \cdot V_i = M_f \cdot V_f \rightarrow 18'1 \text{ mol/l} \cdot V = 0'5 \text{ mol/l} \cdot 0'2 \text{ l} \rightarrow V = 5'52 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

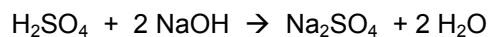
2.- Calculamos los moles que hay en 200 ml de la disolución 0'5 M

$$M = \frac{n^{\circ} \text{ moles soluto}}{L \text{ disolución}} \rightarrow n^{\circ} \text{ moles} = M \cdot V = 0'5 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0'2 \text{ l} = 0'1 \text{ mol}$$

Calculamos ahora el volumen que hay que coger de la disolución inicial:

$$V = \frac{n^{\circ} \text{ moles}}{M} = \frac{0'1 \text{ mol}}{18'1 \text{ mol/l}} = 5'52 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

b) Escribimos en primer lugar la reacción de neutralización:



Calculamos los moles de ácido y de base que hay:

$$n^{\circ} \text{ ácido: } M \cdot V = 0'1 \text{ mol/l} \cdot 0'025 \text{ l} = 0'0025 \text{ mol}$$

$$n^{\circ} \text{ base: } M \cdot V = 0'5 \text{ mol/l} \cdot 0'050 \text{ l} = 0'025 \text{ mol}$$

Por la estequiometría de la reacción:

$$\frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{2 \text{ mol } NaOH} : \frac{0'0025 \text{ mol } H_2SO_4}{0'0050 \text{ mol } NaOH}$$

Para que la reacción se lleve a término necesitamos 0'005 moles de NaOH y tenemos 0'025 mol, nos sobran por tanto $0'025 - 0'005 = 0'02$ mol de NaOH y por tanto la disolución será básica. Calculamos ahora el pH

