

OPCIÓN A

Pregunta A1.- Un elemento tiene como número atómico $Z = 26$.

- Escriba su configuración electrónica.
 - Indique el grupo y el periodo al que pertenece.
 - Se sabe que una muestra de 7,00 g de este elemento puro contiene $7,55 \times 10^{22}$ átomos de dicho elemento. Calcule su masa atómica.
 - Justifique el enlace que presenta este elemento como sustancia pura.
- Dato: $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

a) X ($Z = 26$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

b) Periodo: 4 Grupo: 8

c) $n^\circ \text{ mol} = \frac{n^\circ \text{ átomos}}{n^\circ \text{ Avogadro}} = \frac{\text{masa (g)}}{Mm \left(\frac{\text{gr}}{\text{mol}}\right)}$

$$Mm \left(\frac{\text{gr}}{\text{mol}}\right) = \frac{n^\circ \text{ Avogadro} \cdot \text{masa (g)}}{n^\circ \text{ de átomos}} = \frac{6022 \cdot 10^{23} \text{ átomos/mol} \cdot 7 \text{ g}}{7'55 \cdot 10^{22} \text{ átomos}} = \mathbf{55'8 \text{ gr/mol}}$$

d) Es un metal de transición, por lo tanto el enlace que forma es un enlace metálico.

Pregunta A2.- Indique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones, justificando su respuesta:

- Una reacción espontánea nunca puede ser endotérmica.
- Cuando aumenta la temperatura en un equilibrio exotérmico, la constante de velocidad de la reacción directa disminuye.
- En una reacción entre gases del tipo $A + 2B \rightleftharpoons 2C$, los valores de K_c y K_p son iguales.
- En una reacción entre gases del tipo $A + 2B \rightleftharpoons 2C + D$, un aumento en la presión del recipiente a temperatura constante no modifica la cantidad de reactivos y productos presentes en el equilibrio.

a) **FALSO.**

Una reacción endotérmica tiene $\Delta H > 0$ y para que una reacción sea espontánea $\Delta G < 0$; como la espontaneidad se mide:

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ y si la reacción es endotérmica, para que la reacción sea espontánea ΔS debe ser > 0 a altas temperaturas.

b) **FALSA**

$v = k [A]^n [B]^m$ en estos casos, según Arrhenius: $k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$ de manera que si aumenta la temperatura, también aumenta la constante de velocidad y no al revés.

c) **FALSO**

$$A + 2B \rightleftharpoons 2C \quad K_c = \frac{[C]^2}{[A][B]^2} \quad K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

K_c y K_p serán iguales cuando la variación de moles de la reacción sea nula, en este caso $\Delta n = 2 - (1 + 2) = -1$, luego en este caso no pueden ser iguales.

d) **VERDADERO**

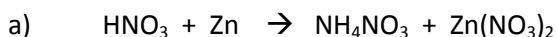
$A + 2B \rightleftharpoons 2C + D$. En este caso como no hay variación de moles y la temperatura es constante, la variación de la presión no afecta a la cantidad de los reactivos y los productos.

Pregunta A3.- Una disolución de ácido nítrico concentrado oxida al zinc metálico, obteniéndose nitrato de amonio y nitrato de cinc.

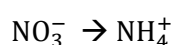
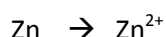
a) Ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción de este proceso, y la reacción molecular global.

b) Calcule la masa de nitrato de amonio producida si se parte de 13,08 g de Zn y 100 mL de ácido nítrico comercial, que posee un 68% en masa de ácido nítrico y una densidad de $1,12 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

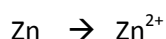
Datos. Masas atómicas: H = 1,0; N = 14,0; O = 16,0; Zn = 65,4.



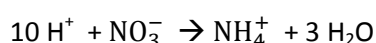
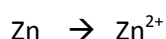
Ajustamos los átomos distintos de O e H:



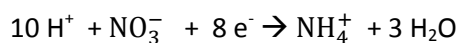
Ajustamos los oxígenos añadiendo agua:



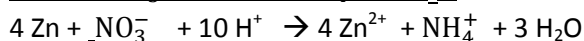
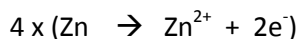
Se ajustan los H añadiendo H^+ :



Ajustamos las cargas:

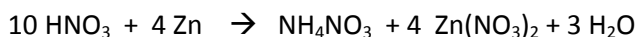


Multiplicamos a la primera reacción x 4 para ajustar los electrones en ambas reacciones y sumamos:



Esta última es la ecuación iónica neta:

Ahora transformamos los iones en moléculas, para ello los 10H^+ pasan a ser todos ácidos:



b) Según la estequiometría de la reacción, se necesitan 4 moles de Zn reaccionan y 10 moles de HNO_3 para dar 1 mol de NH_4NO_3

Comprobamos con los datos que nos dan, si los 2 reactivos están perfectamente compensados o si alguno de ellos está en exceso respecto al otro.

Para ello vemos los moles de los que partimos de cada uno de los reactivos:

- moles de Zn:

$$n^\circ \text{ moles} = \frac{m(g)}{Pm} = \frac{13'08g}{65'4g/mol} = 0'2 \text{ mol}$$

- moles de HNO_3 :

Masa de la disolución en 100 ml: $m = d \cdot v \rightarrow m = 1'12 \text{ g/ml} \cdot 100 \text{ ml} = 112 \text{ g}$

Masa del soluto:

$$68\% = \frac{\text{masa soluto}}{112} \cdot 100 \rightarrow \text{masa soluto} = \frac{68 \cdot 112}{100} = 76'16 \text{ g}$$

$$n^{\circ} \text{ moles} = \frac{m(g)}{Pm} = \frac{76,16g}{63g/mol} = 1,21 \text{ mol}$$

$$\left(\begin{array}{c} \text{Otro modo de sacar los moles de } HNO_3: \\ n(HNO_3) = 100 \text{ ml } (d + s) \cdot \frac{1,12g (d + s)}{\text{ml } (d + s)} \cdot \frac{68 g HNO_3}{g (d + s)} \cdot \frac{1 \text{ mol } HNO_3}{g HNO_3} = 1,21 \text{ mol} \end{array} \right)$$

Comprobamos si los moles que tenemos están proporcionados:

$$\frac{4 \text{ moles Zn}}{10 \text{ moles } HNO_3} = \frac{0,2 \text{ moles Zn}}{1,21 \text{ moles } HNO_3}$$

Y se comprueba que no es así, ya que tienen que no tienen la misma proporción; a continuación buscamos cuál de ellos es el reactivo limitante para seguir con el ejercicio:

Si tenemos:

$$\frac{4 \text{ moles Zn}}{10 \text{ moles } HNO_3} = \frac{0,2 \text{ moles Zn}}{x \text{ moles } HNO_3} \rightarrow \rightarrow \rightarrow x = 0,5 \text{ moles de } HNO_3$$

Como tenemos 1,2 moles, el reactivo que está limitando la reacción es el Zn. A partir de aquí, seguimos entonces con la pregunta:

$$\frac{4 \text{ moles Zn}}{0,2 \text{ moles Zn}} = \frac{1 \text{ mol } NH_4NO_3}{x \text{ moles } NH_4NO_3} \rightarrow \rightarrow \rightarrow \frac{0,2}{4} = 0,05 \text{ moles de } NH_4NO_3$$

$$\text{Masa } NH_4NO_3 = \text{moles} \cdot Pm = 0,05 \text{ moles} \cdot 80 \text{ g/mol} = 4 \text{ g}$$

Pregunta A4. Un ácido monoprótico presenta una constante de acidez $K_a = 2,5 \times 10^{-5}$.

- Calcule la concentración inicial de este ácido necesaria para obtener una disolución con $pH = pK_a - 2$.
- Calcule la masa de KOH necesaria para neutralizar 100 mL de la disolución del ácido del apartado a).
- Razone si el pH resultante de la neutralización del apartado b) es ácido, básico o neutro.

Datos. Masas atómicas: H = 1,0; O = 16,0; K = 39,1.

a)

	HA	+	H ₂ O	↔	A ⁻	H ₃ O ⁺
Concentración inicial	Co		-		0	0
Concentración en equilibrio	Co - x		-		X	X

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{x^2}{Co-x} \quad pH = -\lg [H_3O^+] \rightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH} \quad pK_a = -\lg pK_a$$

$$pH = pK_a - 2 = -\lg (2,5 \cdot 10^{-5}) - 2 = 4,6 - 2 = 2,6$$

$$X = 10^{-2,6} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

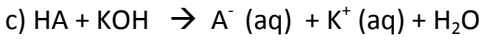
$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{x^2}{Co-x} \rightarrow Co = \frac{x^2}{ka} = \frac{(2,5 \cdot 10^{-3})^2}{2,53 \cdot 10^{-5}} + 2,5 \cdot 10^{-3} = 0,2525M$$



Por la estequiometría de la reacción se comprueba que se necesitan los mismos moles de ácido que de KOH en la reacción de neutralización.

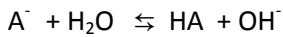
Entonces: $n(HA): M_{HA} \cdot V_{HA} = 0'2525 \cdot 100 \cdot 10^{-3} = 0'02525$ y por tanto los moles de KOH = 0'02525 mol

Como: $n = \frac{\text{masa (g)}}{Pm} \rightarrow \text{masa (g)} = n \cdot Pm = 0'02525 \text{ mol} \cdot 56'1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1'42 \text{ g}$



$$K_H = \frac{K_a}{k_w}$$

Como partimos de un ácido débil, se produce una base fuerte que puede volver a hidrolizarse:



Con lo cual el pH es básico

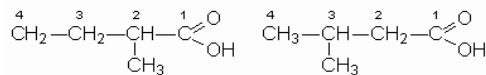
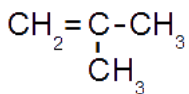
Pregunta A5. Considere los compuestos orgánicos metilpropeno y ácido 2-metilbutanoico.

a) Escriba sus fórmulas semidesarrolladas.

b) Escriba la reacción entre el metilpropeno y el HCl, nombrando el producto mayoritario e indicando de qué tipo de reacción se trata.

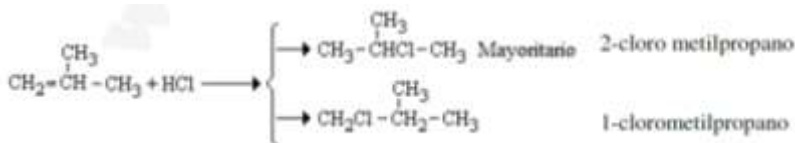
c) Escriba la reacción entre el ácido 2-metilbutanoico y el etanol, nombrando el producto orgánico e indicando de qué tipo de reacción se trata.

a) Metilpropeno:

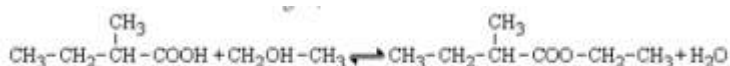


Ácido 2-metilbutanoico:

b) Es una reacción de adición electrófila, en donde se rompe el doble enlace entre los carbonos (- C=C -) y se adiciona el H⁺ y el Cl⁻ a ambos lados. Salen dos productos, siendo mayoritario el 2-cloro metilpropano según la regla de Markovnikov, que dice que en una adición electrófila, el protón siempre ataca al carbono menos sustituido del alqueno, para generar el carbocatión más estable



c) Es una reacción de esterificación entre un ácido y un alcohol para dar un éster más agua. En este caso, el producto que sale es el metilbutanoato de etilo

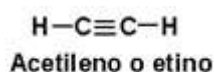


OPCIÓN B

Pregunta B1.- Indique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas, justificando su respuesta:

- En la molécula de etino, los dos átomos de carbono comparten entre sí dos pares de electrones.
- La entalpía de vaporización del agua es mayor que la del sulfuro de hidrógeno.
- El cloruro de sodio en disolución acuosa conduce la electricidad.
- El carbono puro en forma de diamante presenta enlace metálico.

a) FALSO: En el etino no se comparten dos pares de electrones entre los átomos de carbono sino 3.



b) VERDADERO: Las moléculas de agua se unen entre sí mediante puentes de hidrógeno mientras que las de sulfuro de hidrógeno se unen mediante fuerzas de Van der Waals, como los puentes de hidrógeno son uniones más fuertes que los enlaces de Van der Waals, el punto de ebullición del agua es mayor que la del sulfuro de hidrógeno y por tanto su entalpía también.

c) VERDADERO: Al disolver el NaCl en agua, se forman iones, Na^+ y Cl^- que tienen movilidad y eso les permite conducir la electricidad.

d) FALSO: El C es un sólido covalente, no metálico.

Pregunta B2. En tres matraces sin etiquetar se dispone de disoluciones de la misma concentración de cloruro de sodio, hidróxido de sodio y acetato de sodio.

a) Razone cómo podría identificar cada una de las disoluciones midiendo su pH.

b) Justifique, sin hacer cálculos, cómo se modifica el pH de las disoluciones si se añade a cada matraz 1 L de agua.

Dato. pK_a (ácido acético) = 4,8

- NaCl: Es una sal neutra que al disolverse en agua produce Na^+ y Cl^-
El Na^+ es un ácido conjugado débil porque procede del NaOH que es una base fuerte y por tanto no produce hidrólisis.
El Cl^- es una base conjugada débil que procede de un ácido fuerte, el HCl, y por eso tampoco hidroliza.
El pH de la disolución es $\text{pH} = 7$
- NaOH: Es una base fuerte y por tanto la disolución es básica
 $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$
- $\text{CH}_3\text{-COONa}$, es una sal básica:
 $\text{CH}_3\text{-COONa} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{-COO}^-$
El Na^+ es un ácido conjugado débil porque procede del NaOH y por lo tanto no produce hidrólisis
El $\text{CH}_3\text{-COO}^-$ es una base conjugada fuerte porque procede de un ácido débil ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) y por tanto se puede volver a hidrolizar dando una disolución básica
 $\text{CH}_3\text{-COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{-COOH} + \text{OH}^-$

El pH de las disoluciones será:

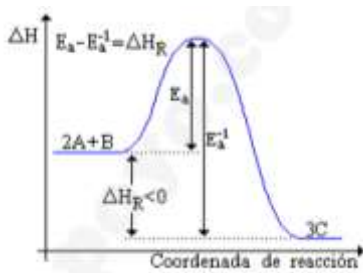


b) En la disolución de NaCl no modifica el pH; en las otras dos, al añadir más agua, se producirá más OH^- y por lo tanto descenderá el pH.

Pregunta B3.- La reacción entre gases $2A + B \rightleftharpoons 3C$ tiene $\Delta H = -120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, y para la reacción inversa $E_a = 180 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- Utilizando un diagrama energético de la reacción, calcule E_a para la reacción directa.
- Justifique si un aumento de temperatura tendrá mayor efecto sobre la constante de velocidad de la reacción directa o de la inversa.
- Justifique qué efecto tendrá un aumento de temperatura sobre las cantidades de reactivos y productos en el equilibrio.
- Si para esta reacción $\Delta S < 0$, explique si la reacción del enunciado es espontánea a temperaturas altas o bajas.

a)



$$E_a - E_a^{-1} = \Delta H_r \rightarrow E_a = \Delta H_r + E_a^{-1} \rightarrow E_a = -120 + 180 = 60 \text{ kJ/mol}$$

b) Según Arrhenius: $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ si aumenta la T^a , aumenta la k cinética. Al ser una reacción exotérmica, la $E_a^{-1} > E_a$, y un aumento de la T^a hace que la k de la reacción inversa sea mayor y por tanto la velocidad de reacción aumentará en la reacción inversa más que en la directa.

c) Reactivos \rightleftharpoons Productos + Q $\Delta H_r < 0$

En este caso, al aumentar la T^a , la reacción se va hacia el sentido endotérmico, por tanto, se desplaza hacia la formación de reactivos.

d) $\Delta S < 0$; $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$; para que una reacción sea espontánea $\Delta G < 0$

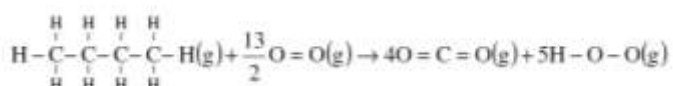
En este caso, $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$ y eso indica que la reacción será espontánea cuando la T^a sea lo bastante baja para que el resultado $|\Delta H| > |T\Delta S|$

Pregunta B4.- Considere la reacción de combustión del butano gaseoso.

- Formule y ajuste dicha reacción.
 - Estime la variación de entalpía de la reacción a partir de las energías de enlace.
 - Calcule la variación de entalpía de la reacción a partir de las entalpías de formación.
 - Teniendo en cuenta que en el apartado b) se supone que los productos están en estado gaseoso, utilice los resultados de los apartados b) y c) para estimar la entalpía de vaporización molar del agua.
- Datos. Energías enlace ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): C-H = 415,0; C-C = 347,0; O-H = 460,0; C=O = 802,0; O=O = 498,0. Entalpías de formación estándar ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): butano (g) = -125,6; CO_2 (g) = -393,5; H_2O (l) = -285,8



a)



b)

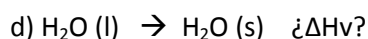
Tenemos en cuenta que: ΔH_r
Energía enlaces formados φ

ENLACES ROTOS	ENLACES FORMADOS
10 C - H	8 C = O
3 C - C	10 H - O
13/2 O = O	

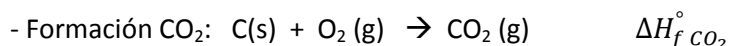
= \sum Energía de enlaces rotos - \sum

$$\Delta H_r = [(3 \cdot 347'0) + (10 \cdot 415'0) + (13/2 \cdot 498'0)] - [(8 \cdot 802'0) + (10 \cdot 460'0)] = -2588 \text{ KJ Reacción exotérmica}$$

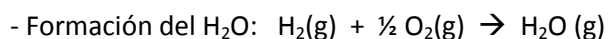
$$c) \quad \Delta H_r^\circ = \sum n \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum n \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = [4 \cdot (-393'5) + 5 \cdot (-285'5)] - (-125'6) = -2877'4 \text{ KJ}$$



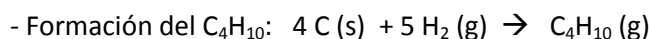
$\Delta H_v(\text{H}_2\text{O l}) = \Delta H_f(\text{H}_2\text{O s}) - \Delta H_f(\text{H}_2\text{O l})$ Expresamos las entalpías de formación de los productos del apartado c en función de las entalpías de enlaces del apartado b.



$$\Delta H_f^\circ \text{CO}_2 = \Delta H_{E(\text{O}=\text{O})} - 2\Delta H_{E(\text{C}=\text{O})}$$



$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{s}) &= \Delta H_{E(\text{H}-\text{H})} + \frac{1}{2} \Delta H_{E(\text{O}=\text{O})} - 2 \Delta H_{E(\text{H}-\text{O})} \\ \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) &= \Delta H_{E(\text{H}-\text{H})} + \frac{1}{2} \Delta H_{E(\text{O}=\text{O})} - 2 \Delta H_{E(\text{H}-\text{O})} - \Delta H_{v(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))} \end{aligned}$$



$$\Delta H_f^\circ \text{C}_4\text{H}_{10} = 5 \Delta H_{E(\text{H}-\text{H})} - [10 \Delta H_{E(\text{C}-\text{H})} + 3 \Delta H_{E(\text{C}-\text{C})}]$$

$$\begin{aligned} \Delta H_r &= 4 \Delta H_f^\circ \text{CO}_2 + 5 \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) - \Delta H_f^\circ \text{C}_4\text{H}_{10} \\ &= 4 [\Delta H_{E(\text{O}=\text{O})} - 2\Delta H_{E(\text{C}=\text{O})}] \\ &+ 5 \left[\Delta H_{E(\text{H}-\text{H})} + \frac{1}{2} \Delta H_{E(\text{O}=\text{O})} - 2 \Delta H_{E(\text{H}-\text{O})} - \Delta H_{v(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))} \right] \\ &- [5 \Delta H_{E(\text{H}-\text{H})} - 10 \Delta H_{E(\text{C}-\text{H})} - 3 \Delta H_{E(\text{C}-\text{C})}] \end{aligned}$$

Lo ordenamos:

$$\Delta H_r = 3 \Delta H_{E(\text{C}-\text{C})} + 10 \Delta H_{E(\text{C}-\text{H})} + 6'5 \Delta H_{E(\text{O}=\text{O})} - 8 \Delta H_{E(\text{C}=\text{O})} - 10 \Delta H_{E(\text{O}-\text{H})} - 5 \Delta H_{v(\text{H}_2\text{O l})} = \Delta H_r \text{ (entalpías de enlace)} - 5 \Delta H_{v(\text{H}_2\text{O l})}$$

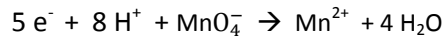
De aquí despejamos la entalpía de vaporización:

$$\Delta H_{v(\text{H}_2\text{O l})} = \frac{-2588 - (-2877'4)}{5} = 57'88 \text{ KJ/mol}$$

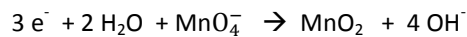
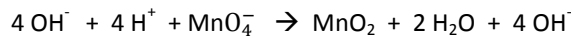
Pregunta B5. El permanganato de potasio actúa como oxidante en medio ácido, dando como producto Mn^{2+} . Por el contrario, como oxidante en medio básico el permanganato de potasio da como producto MnO_2 .

- a) Ajuste las semirreacciones del anión permanganato como oxidante en medio ácido y en medio básico.
 b) Razone qué medio es necesario (ácido o básico) si se quiere usar permanganato de potasio para oxidar una barra de plata.
 c) De acuerdo con los resultados del apartado anterior, calcule qué volumen de una disolución de permanganato de potasio 0,2 M es necesario para oxidar 10,8 g de plata metálica.
 Datos. $E^0(V)$: $Ag^+ / Ag = 0,80$; $MnO_4^- / Mn^{2+} = 1,51$; $MnO_4^- / MnO_2 = 0,59$. Masa atómica $Ag = 108$.

a) En medio ácido se reduce:



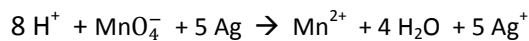
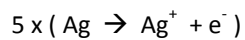
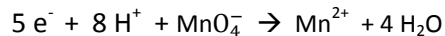
En básico se oxida:



b) Según los datos, para que se oxide la barra de plata, el potencial debe ser positivo para que la reacción sea espontánea, luego el permanganato debe reducirse.

$$E^0 = E^0 \text{ reducción} - E^0 \text{ oxidación}$$

$$E^0 = (MnO_4^- / Mn^{2+}) - (Ag^+ / Ag) = 1,51 - 0,80 = 0,71 \text{ v}$$



c) Por la estequiometría de la reacción: 1 mol $KMnO_4$: 5 Ag

$$n \text{ Ag} = \frac{10,8 \text{ g}}{108 \text{ g/mol}} = 0,1 \text{ mol}$$

$$\frac{1 \text{ mol } KMnO_4}{5 \text{ mol Ag}} = \frac{x}{0,1 \text{ mol Ag}} \rightarrow x = 0,02 \text{ mol}$$

$$\text{Como: } M = \frac{n^{\circ} \text{ moles}}{V(l)} \rightarrow V = \frac{n^{\circ}}{M} = \frac{0,02 \text{ mol}}{0,2 \text{ mol/l}} = 0,1 \text{ L}$$

Por factores de conversión:

$$V(KMnO_4) = 10,8 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{108 \text{ g Ag}} \cdot \frac{1 \text{ mol } KMnO_4}{5 \text{ mol Ag}} \cdot \frac{1 \text{ l (d+s) } KMnO_4}{0,2 \text{ mol } KMnO_4} = 0,1 \text{ L}$$