

OPCIÓN A

Pregunta A1.- Considere los elementos siguientes: Ti (Z = 22), Mn (Z = 25), Ni (Z = 28) y Zn (Z = 30).

- Escriba sus configuraciones electrónicas.
- Indique el grupo y el periodo a los que pertenece cada uno de los elementos.
- Justifique si alguno de ellos presenta electrones desapareados.
- Justifique si alguno de ellos conduce la electricidad en estado sólido.

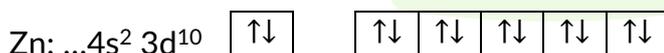
Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

- a) Ti (Z = 22): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$
 Mn (Z = 25): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$
 Ni (Z = 28): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$
 Zn (Z = 30): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$

b)

ELEMENTO	GRUPO	PERIODO
Ti	4	4º
Mn	7	4º
Ni	10	4º
Zn	12	4º

c) Según el principio de máxima multiplicidad de Hund, los electrones deben colocarse lo más desapareados posible de modo que si observamos la última capa de cada uno de ellos:



d) Todos son metales y por tanto, todos conducen la electricidad en estado sólido

Pregunta A2.- Escriba las reacciones químicas ajustadas a las que corresponden las siguientes variaciones de entalpía estándar, incluyendo el estado de agregación de reactivos y productos. Indique si son reacciones endotérmicas o exotérmicas.

- a) ΔH_f^0 propano (g) = $-103,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- b) ΔH_f^0 pentaóxido de dinitrógeno (g) = $90,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- c) $\Delta H_{\text{combustión}}^0$ ácido propanoico (l) = $-1527 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- d) ΔH_f^0 eteno (g) = $52,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

- a) $3\text{C (s)} + 4\text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8\text{(g)}$ $\Delta H_f^0 = -103,8 \text{ kJ/mol} \rightarrow \Delta H_f^0 < 0$ es una reacción exotérmica
- b) $\text{N}_2\text{(g)} + 5/2 \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5\text{(g)}$ $\Delta H_f^0 = 90,4 \text{ kJ/mol} \rightarrow \Delta H_f^0 > 0$ es una reacción endotérmica
- c) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{(l)} + 7/2 \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 3\text{CO}_2\text{(g)} + 3\text{H}_2\text{O(l)}$ $\Delta H_c^0 = -1527 \text{ kJ/mol} \rightarrow$ reacción exotérmica
- d) $2\text{C (s)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{(g)}$ $\Delta H_f^0 = 52,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \rightarrow$ reacción endotérmica

Pregunta A3.- Considere los siguientes compuestos y sus valores de K_s (a 25 oC) indicados en la tabla:

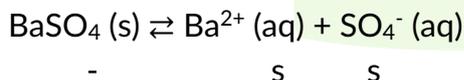
- a) Formule cada uno de sus equilibrios de solubilidad.
- b) Escriba en orden creciente, de forma justificada, la solubilidad molar de estos compuestos.

Sulfato de bario	$K_s = 1,1 \times 10^{-10}$
Sulfuro de cadmio	$K_s = 8,0 \times 10^{-28}$
Hidróxido de hierro(II)	$K_s = 1,0 \times 10^{-16}$
Carbonato de calcio	$K_s = 8,7 \times 10^{-9}$

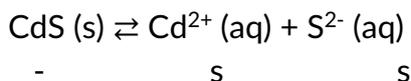
Puntuación máxima por apartado: 1 punto

- a) $\text{BaSO}_4\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}\text{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}\text{(aq)}$
- $\text{CdS (s)} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}\text{(aq)} + \text{S}^{2-}\text{(aq)}$
- $\text{Fe(OH)}_2\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}\text{(aq)} + 2\text{OH}^-\text{(aq)}$
- $\text{CaCO}_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}\text{(aq)} + \text{CO}_3^{2-}\text{(aq)}$

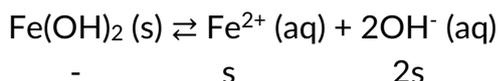
b) Calculamos la solubilidad de cada uno de los compuestos a partir de su K_s :



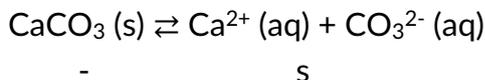
$$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s \cdot s = s^2 \rightarrow s = \sqrt{K_s} \rightarrow s = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$



$$K_s = [\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] = s \cdot s = s^2 \rightarrow s = \sqrt{K_s} \rightarrow s = \sqrt{8,0 \cdot 10^{-28}} = 2,8 \cdot 10^{-14} \text{ mol/L}$$

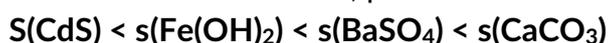


$$K_s = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^{-2}]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 \rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} \rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{1'0 \cdot 10^{-16}}{4}} = 2'92 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = s \cdot s = s^2 \rightarrow s = \sqrt{K_s} \rightarrow s = \sqrt{8'7 \cdot 10^{-9}} = 9'33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

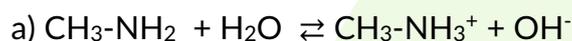
Con todas las solubilidades calculadas, podemos ordenarlos de forma creciente:



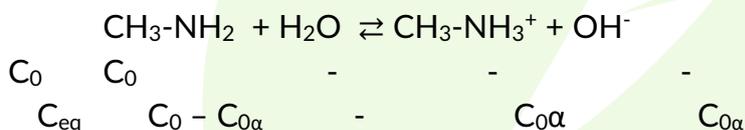
Pregunta A4.- Una disolución acuosa 0,2 M de metilamina tiene pH = 12.

- Escriba la reacción de disociación en agua de la metilamina.
- Calcule el grado de disociación de la metilamina en la disolución.
- Calcule el pH de una disolución acuosa de hidróxido de potasio 0,2 M.
- A partir de los resultados anteriores, justifique si la metilamina es una base fuerte o débil.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.



b) Hacemos la tabla de equilibrio:

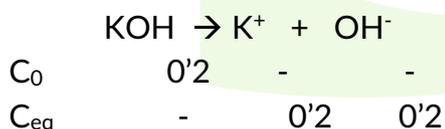


Como sabemos el pH, podemos calcular la $[\text{OH}^-]$. Recordamos que $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

$$[\text{OH}^-] = C_0\alpha = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-(14-\text{pH})} = 10^{(14-\text{pH})} = 10^{-2}$$

$$\alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{C_0} = \frac{10^{-2}}{0'2} = 0'05 \rightarrow 5\%$$

c) El KOH es una base fuerte y por ese motivo se disocia por completo:



$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0'2 = 0'7$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0'7 = 13'3$$

d) Teniendo en cuenta el grado de disociación de la metilamina que hemos calculado en el apartado b) vemos que se disocia solo un 5% y eso quiere decir que es una base débil.

Aún así, podemos calcular la K_b con los datos que hemos obtenido y comprobaremos que la hipótesis de que es una base débil se confirmará:

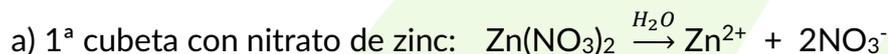
$$K_b = \frac{[CH_3 - NH_3^+] \cdot [OH^-]}{[CH_3 - NH_2]} = \frac{c_0 \alpha \cdot c_0 \alpha}{c_0(1 - \alpha)} = \frac{c_0 \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0'2 \cdot 0'05^2}{1 - 0'05} = 5'26 \cdot 10^{-4}$$

Pregunta A5.- Se preparan dos cubetas electrolíticas conectadas en serie que contienen disoluciones acuosas, la primera con 1 L de nitrato de zinc 0,50 M y la segunda con 2 L de sulfato de aluminio 0,20 M.

- Formule las sales y escriba las reacciones que se producen en el cátodo de ambas cubetas electrolíticas con el paso de la corriente eléctrica.
- Sabiendo que en el cátodo de la segunda se han depositado 5,0 g del metal correspondiente tras 1 h, calcule la intensidad de corriente que atraviesa las dos cubetas.
- Calcule los gramos de metal depositados en el cátodo de la primera cubeta en el mismo periodo de tiempo.
- Transcurrido dicho tiempo, ¿cuántos moles de cada catión permanecen en disolución?

Datos. $F = 96485 \text{ C}$. Masas atómicas: $Al = 27,0$; $Zn = 65,4$.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.



En el cátodo se reduce el Zn^{2+} : $Zn^{2+} + 2 e^- \rightarrow Zn$



En el cátodo se reduce el Al^{3+} : $Al^{3+} + 3 e^- \rightarrow Al$

b) Como las dos cubetas están conectadas en serie, podemos saber la intensidad de las dos cubetas calculando la intensidad de la segunda cubeta con los datos que nos dan y utilizando la ley de Faraday:

$$m(\text{gr}) = \frac{\text{Mat} \cdot I \cdot t \text{ (s)}}{z \cdot F} \rightarrow I = \frac{m \cdot z \cdot F}{\text{Mat} \cdot t \text{ (s)}} = \frac{5 \cdot 3 \cdot 96485}{27 \cdot 3600} = 14'9 \text{ A}$$

c) Como sabemos que son dos cubetas en serie, la intensidad calculada en el apartado anterior nos sirve para este apartado también

$$m(\text{gr}) = \frac{\text{Mat} \cdot I \cdot t \text{ (s)}}{z \cdot F} = \frac{65'4 \cdot 14'9 \cdot 3600}{2 \cdot 96485} = 18'2 \text{ gr}$$

d) Para saber el nº de moles que quedan en la cubeta transcurrida 1 h, lo que hacemos es restar los moles de los que partíamos y los moles que se han utilizado en la electrólisis

En la 1ª cubeta:

Moles iniciales: $n_0(Zn^{2+}) = V \cdot M = 1 \text{ L} \cdot 0'5 \text{ mol/L} = 0'5 \text{ mol}$

Moles producidos: $n(Zn^{2+}) = \frac{\text{masa}}{\text{Mat}} = \frac{18'2 \text{ gr}}{65'4 \text{ gr/mol}} = 0'278 \text{ mol}$

Moles que permanecen: moles iniciales – moles producidos = 0'5 – 0'278 = 0'222

En la segunda cubeta:

Moles iniciales: $n_0(\text{Al}^{3+}) = V \cdot M = 2 \cdot (2 \text{ L} \cdot 0'2 \text{ mol/L}) = 0'8 \text{ mol}$

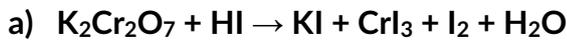
Moles producidos: $n(\text{Al}^{3+}) = \frac{\text{masa}}{\text{Mat}} = \frac{5'0 \text{ gr}}{27'0 \text{ gr/mol}} = 0'185 \text{ mol}$

Moles que permanecen: moles iniciales – moles producidos = 0'8 – 0'185 = 0'615

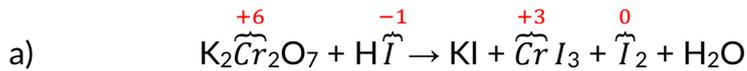


OPCIÓN B

Pregunta B1.- Ajuste las siguientes reacciones redox en sus formas iónica y molecular, especificando en cada caso cuáles son las semirreacciones de oxidación y reducción:



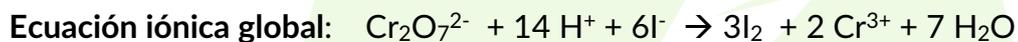
Puntuación máxima por apartado: 1 punto.



Viendo la evolución de cada especie: el Cr se reduce y el I se oxida



Ajustamos los átomos, como estamos en medio ácido ponemos tantas moléculas de agua como sean necesarias en el lado de la reacción que hay menos O; ajustamos los H y por último los electrones. Todo eso nos da:



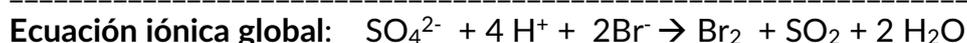
Para la **reacción molecular**, unimos de nuevo los iones, teniendo en cuenta que los H^+ se van a la formación del ácido. En este caso partimos de 14 H^+ y 6 I^- , el resto de iones I^- se han ido a la formación del CrI_3 , del KI y del I_2



Observamos que se oxida el Br y se reduce el S y el ajuste quedaría:



Hacemos los mismos ajustes del apartado anterior y así obtendremos la ecuación iónica global y a partir de ella la molecular global



Y la ecuación molecular: $2 \text{KBr} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Pregunta B2.- Para la reacción entre gases $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$, cuya ecuación cinética o “ley de velocidad” es $v = k \cdot [\text{A}]^2$, justifique cómo varía la velocidad de reacción:

- Al disminuir el volumen del sistema a la mitad, a temperatura constante.
- Al aumentar las concentraciones de los productos C y D, sin modificar el volumen del sistema.
- Al utilizar un catalizador.
- Al aumentar la temperatura.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

a) Al disminuir el volumen del sistema a la mitad, aumenta la concentración de A al doble y como en la ecuación de velocidad el orden de A es 2, se cuatricula la velocidad.

$$[\text{A}] = \frac{n(\text{A})}{V} ; [\text{A}]' = \frac{n(\text{A})}{V'}$$

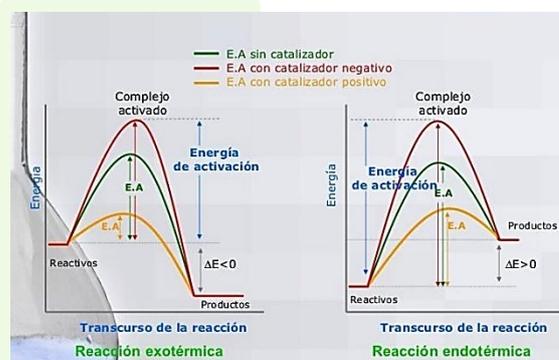
Siendo $V' = \frac{V}{2} \rightarrow [\text{A}]' = \frac{n(\text{A})}{\frac{V}{2}} = \frac{2n(\text{A})}{V} = 2[\text{A}]$

Al sustituir en la ecuación de velocidad:

$$v' = k [\text{A}]'^2 = k [2\text{A}]^2 = 4k [\text{A}]^2 \rightarrow v' = 4v$$

b) La velocidad de reacción no depende de los productos, por tanto aunque se modifique la concentración de los productos, no se modifica la velocidad de reacción.

c) Un catalizador modifica la velocidad de reacción, de manera que si el catalizador es positivo, disminuye la Energía de activación de la reacción y por tanto acelera la reacción y si el catalizador es negativo, hace que la Energía de activación es mayor y por tanto, disminuye la velocidad de reacción.

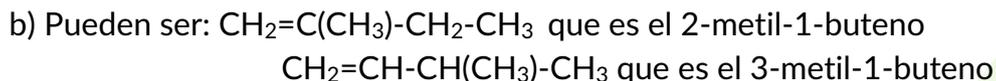


d) Un cambio de T^a , sí que afecta a la velocidad de la reacción ya que modifica a la constante cinética.

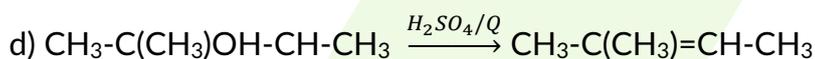
Si vemos la expresión de Arrhenius $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$, la constante es exponencialmente directa a la temperatura, de modo que si la aumenta la temperatura, aumenta la constante de velocidad y por tanto aumenta también la velocidad.

Pregunta B3.- Para el compuesto 2-metil-2-buteno:

- Escriba su fórmula semidesarrollada.
 - Formule y nombre dos compuestos de cadena abierta que sean isómeros de él.
 - Escriba la reacción del citado compuesto con ácido clorhídrico, nombre el producto mayoritario e indique qué tipo de reacción es.
 - Escriba la reacción de obtención del compuesto del enunciado a partir de un alcohol.
- Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.



Es una reacción de adición en la que mayoritariamente se forma el 2-cloro-3-metil-butano según la regla de Markovnikov, que dice que el átomo de hidrógeno se une al átomo de carbono con mayor número de hidrógenos, debido a que de esta forma, el carbacación que se produce es más estable.



Es una reacción de eliminación por deshidratación

Pregunta B4.- En un recipiente cerrado de 10 L, que se encuentra a 305 K, se introducen 0,5 mol de N_2O_4 (g). Este gas se descompone parcialmente según la reacción N_2O_4 (g) \rightleftharpoons 2 NO_2 (g), cuya constante de equilibrio K_p es 0,25 a dicha temperatura.

- Calcule el valor de la constante de equilibrio K_c .
- Determine las fracciones molares de los componentes de la mezcla en el equilibrio.
- Calcule la presión total en el recipiente cuando se ha alcanzado el equilibrio.

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

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

a) Calculamos la K_c utilizando la relación que hay entre la K_c y la K_p

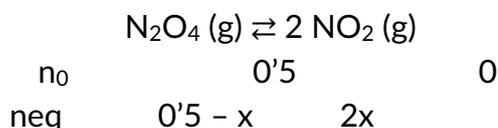
$$K_c = K_p (R \cdot T)^{-\Delta n} \text{ Siendo } \Delta n \text{ la variación de moles entre los productos y los reactivos}$$

Con reacción N_2O_4 (g) \rightleftharpoons 2 NO_2 (g), $\Delta n = 2 - 1 = 1$.

Y por tanto:

$$K_c = 0'25 (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 350 \text{ K})^{-1} \approx 10^{-2}$$

b) Podemos calcular las fracciones molares a partir los moles que obtenemos utilizando la ecuación del equilibrio



$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{\left(\frac{n(NO_2)}{V}\right)^2}{\frac{n(N_2O_4)}{V}} = \frac{1}{V} \frac{(NO_2)^2}{(N_2O_4)}$$

$$10^{-2} = \frac{(2x)^2}{10(0'5 - x)} \rightarrow 4x^2 + 0'1x - 0'05 = 0 \rightarrow x = 0'1$$

Luego los moles en el equilibrio de cada especie son:

$$n(N_2O_4) = 0'4; n(NO_2) = 0'2 \rightarrow n_T = 0'4 + 0'2 = 0'6$$

Ya podemos calcular las fracciones molares:

$$\chi(N_2O_4) = \frac{0'4}{0'6} = 0'67$$

$$\chi(NO_2) = \frac{0'2}{0'6} = 0'33$$

c) La presión la calculamos a partir de la ecuación de los gases ideales:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0'6 \cdot 0'082 \cdot 305}{10} = 1'5 \text{ atm}$$

Pregunta B5.- Para la reacción: $2 \text{NH}_3(\text{g}) + 5/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$:

a) Calcule la entalpía estándar de la reacción. Indique si la reacción es exotérmica.

b) Prediga el signo de la entropía y justifique en qué condiciones de temperatura la reacción es espontánea.

c) Calcule la masa (en kg) de NO que se produce en la combustión de 1 kg de amoníaco.

Datos. ΔH_f^0 (kJ·mol⁻¹): NH₃(g) = -46,19; NO(g) = 90,29; H₂O(l) = -285,8.

Masas atómicas: H = 1; N = 14; O = 16.

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

a) La entalpía es una función de estado y se calcula entonces:

$$\Delta H_r^0 = \sum a_i \cdot \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum b_i \cdot \Delta H_f^0(\text{reactivos})$$

Siendo a y b los coeficientes estequiométricos de productos y reactivos.

$$\Delta H_r^0 = [2 \cdot \Delta H_f^0(\text{NO}) + 3 \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O})] - \left[2 \cdot \Delta H_f^0(\text{NH}_3) + \frac{5}{2} \Delta H_f^0(\text{O}_2)\right]$$

$$\Delta H_f^0(\text{O}_2) = 0 \text{ por tratarse de un elemento en estado natural}$$

$$\Delta H_r^0 = 2 \cdot 290 + 3(-285'8) - \left[2 \cdot (-46'19) + \frac{5}{2} \cdot 0\right] = -584'44 \text{ kJ} < 0$$

Por tanto es una reacción **exotérmica**

b) Partimos de una reacción con 4'5 moles gaseosos y terminamos con 2 moles gaseosos y 3 moles en estado líquido.

Teniendo en cuenta que la entropía mide el orden/desorden de una reacción, vemos que en este caso el sistema se está ordenando; lo que quiere decir que $\Delta S < 0$.

Para saber si es una reacción espontánea o no, tenemos en cuenta la energía libre de Gibbs:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Y sabemos que: - si $\Delta G = 0$, la reacción está en equilibrio
- si $\Delta G < 0$, la reacción es espontánea
- si $\Delta G > 0$, la reacción es no espontánea

Sabiendo que $\Delta S < 0$ y $\Delta H < 0$; entonces para que $\Delta G < 0$, la T^a tiene que ser muy pequeña para que el signo de la G sea negativo.

En concreto, la temperatura tiene que ser menor a la temperatura del equilibrio.

c) Podemos calcular la masa utilizando factores de conversión:

$$m(NO) = 1000 \text{ gr } NH_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } NH_3}{17 \text{ gr } NH_3} \cdot \frac{2 \text{ mol } NO}{2 \text{ mol } NH_3} \cdot \frac{30 \text{ gr } NO}{1 \text{ mol } NO} = 1764'7 \text{ gr } NO$$

