

OPCIÓN A

Pregunta A1.- Los números atómicos de los elementos A, B y C son Z, Z+1 y Z+2, respectivamente. Si B es el gas noble que se encuentra en el tercer periodo, conteste razonadamente a las siguientes cuestiones:

- Identifique dichos elementos con el nombre y el símbolo.
 - Escriba sus configuraciones electrónicas e indique en qué grupo y periodo se encuentran A y C.
 - ¿Cuáles son los estados de agregación de A₂ y C en condiciones estándar?
 - ¿Cuál es el elemento más electronegativo de los tres y cuál es el ion más estable que forma cada uno de ellos?
- a) A es el halógeno del 3º periodo, por tanto es el cloro (Cl)
 B es el gas noble del 3º periodo, el argón (Ar)
 C es el metal alcalino del 4º periodo, por tanto el potasio (K).
- b) A = Cl: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁵. Pertenece al 3º periodo y al grupo 17 (halógenos)
 B = Ar: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶. Se encuentra en el 3º periodo y en el grupo 18 (gases nobles)
 C = K: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s¹. Se encuentra en el 4º periodo y en el grupo 1 (alcalino)
- c) El compuesto A₂ es el Cl₂ y en condiciones estándar se encuentra en estado gaseoso.
 C = K. Es un metal y en condiciones estándar su estado de agregación es sólido.
- d) Teniendo en cuenta que la electronegatividad es la tendencia de un átomo a atraer electrones hacia sí cuando está formando un enlace con otro átomo, vemos que el que tiene más tendencia a atraer electrones de los tres elementos del problema es el cloro.

Los iones más estables son:

- A: Cl → Cl⁻ es el ion cloruro (capta un electrón para alcanzar la misma configuración que un gas noble, en este caso el argón, 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶)
 B: Ar → Ar. No forma iones porque su configuración ya es estable.
 C: K → K⁺ Es el ion potasio (se desprende de un electrón y así alcanza la configuración de gas noble, también en este caso, el argón; 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶)

Pregunta A2.- Considere el equilibrio: X(g) + 2 Y(g) ⇌ Z(g) con ΔH < 0. Si la presión disminuye, la temperatura aumenta y se añade un catalizador, justifique si los siguientes cambios son verdaderos o falsos.

- La velocidad de la reacción aumenta.
 - La constante de equilibrio aumenta.
 - La energía de activación disminuye.
 - La concentración de Z en el equilibrio disminuye.
- a) FALSO: Depende del catalizador, si es un catalizador negativo, aunque se aumente la temperatura, la velocidad de reacción disminuye.
 b) FALSO: Como es una reacción exotérmica, al aumentar la temperatura supone una disminución de la constante de equilibrio.

$$K_{eq} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}; \Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow K_{eq} = e^{-\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{T\Delta S}{RT}}$$

Al ser una ecuación exponencial, si aumenta la temperatura, disminuye la constante de equilibrio.

- c) FALSO: si el catalizador es positivo, sí desciende la energía de activación, pero si el catalizador es negativo ocurre todo lo contrario, aumenta la energía de activación y la velocidad de reacción disminuye.

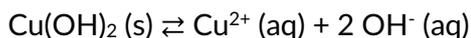
d) VERDADERO: tanto si disminuye la presión o aumenta la temperatura, el equilibrio se desplaza hacia la formación de los reactivos y por tanto disminuye la concentración de Z.

Pregunta A3.- La solubilidad del hidróxido de cobre (II) en agua es $9'75 \cdot 10^{-6}$ gr/L

- Escriba el equilibrio de solubilidad del hidróxido de cobre (II) en agua.
- Calcule su solubilidad molar.
- Calcule el producto de solubilidad del hidróxido de cobre (II) en agua.
- Justifique cómo varía la solubilidad del hidróxido de cobre (II) si se añade una disolución de hidróxido de sodio.

Datos. Masas atómicas: H = 1'0; O = 16'0; Cu = 63'5

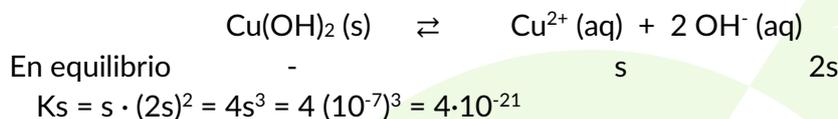
a) El equilibrio de solubilidad del hidróxido de cobre (II) es:



b) Como tenemos la solubilidad en unidades de gr/L, lo que hacemos es pasarla a mol/L

$$s = 9'75 \cdot 10^{-6} \frac{\text{gr Cu(OH)}_2}{\text{L disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu(OH)}_2}{97'5 \text{ gr Cu(OH)}_2} = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

c) Si hacemos la tabla de equilibrio de solubilidad.



d) Al añadir hidróxido de sodio a la disolución se produce el efecto del ion común y por lo tanto se produce una disminución de la solubilidad del hidróxido de cobre (II)

Al introducir Na(OH), se produce Na^+ y OH^- , y esa $[\text{OH}^-]$ se añade a la que había procedente del la disolución del Cu(OH)_2 , lo que hace que aumente la concentración de uno de los productos y por tanto el equilibrio se desplaza hacia la formación de los reactivos y ese es el motivo de que disminuya la solubilidad .

Pregunta A4.- El ácido benzoico tiene un $\text{pK}_a = 4'2$

- Calcule la concentración que debe tener una disolución de este ácido para que el pH sea 2'3.
- Determine la masa de Ba(OH)_2 necesaria para neutralizar 25 ml de la disolución del apartado a).
- Justifique si la disolución resultante del apartado b) presenta pH ácido, básico o neutro.

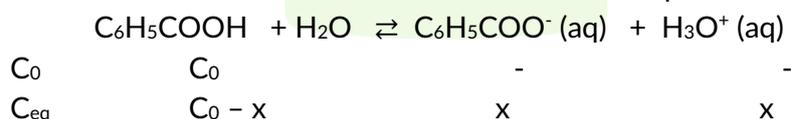
Datos. Masas atómicas: H = 1'0; O = 16'0; Ba = 137'3

a) Como nos dan la pK_a del ácido benzoico y este valor es un valor alto, podemos decir que es un ácido débil.

A partir de este dato, también podemos calcular la K_a

$$K_a = 10^{-\text{pK}_a} = 10^{-4'2} = 6'31 \cdot 10^{-5}$$

Para calcular la concentración inicial hacemos la tabla de equilibrio



Teniendo en cuenta que $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$ y como sabemos el pH, calculamos la concentración de H_3O^+ en el equilibrio:

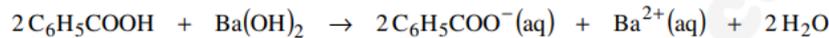
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2'3} = 0'005$$

Y a partir de la ecuación del equilibrio:

$$K_a = \frac{[C_6H_5COO^-][H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{x^2}{C_0 - x}$$

$$6'31 \cdot 10^{-5} = \frac{(0'005)^2}{C_0 - 0'005} \rightarrow C_0 = \frac{(0'005)^2 + (6'31 \cdot 10^{-5} \cdot 0'005)}{6'31 \cdot 10^{-5}} = 0'4 \text{ mol/L}$$

b. Reacción de neutralización ácido base:



Teniendo en cuenta la estequiometría del proceso, el cálculo se realiza por factores de conversión.

$$m(Ba(OH)_2) = 25 \times 10^{-3} \text{ L(d+s)} \cdot \frac{0,4 \text{ mol } C_6H_5COOH}{\text{L(d+s)}} \cdot \frac{1 \text{ mol } Ba(OH)_2}{2 \text{ mol } C_6H_5COOH} \cdot \frac{171,3 \text{ g } Ba(OH)_2}{\text{mol } Ba(OH)_2} = 0,86 \text{ g } Ba(OH)_2$$

c. Por tratarse de un ácido débil, al neutralizarse se genera una base conjugada fuerte ($C_6H_5COO^-$) que reacciona con el agua en el proceso de hidrólisis generando una disolución alcalina ($pH > 7$), por otro lado, el catión Ba^{2+} es un ácido conjugado débil que no puede hidrolizarse.



Pregunta A5.- Se preparan dos cubetas electrolíticas en serie. La primera contiene 1 L de una disolución de nitrato de plata 0'5 M y la segunda 2 L de una disolución de sulfato de cobre (II) 0'2 M.

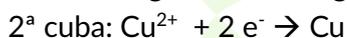
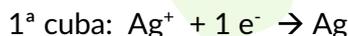
- Formule ambas sales y escriba las reacciones que se producen en el cátodo de ambas cubetas electrolíticas cuando se hace pasar una corriente eléctrica.
- Sabiendo que en el cátodo de la primera se han depositado 3,0 g de plata, calcule los gramos de cobre que se depositarán en el cátodo de la segunda cubeta.
- Calcule el tiempo que tardarán en depositarse dichas cantidades si la intensidad de corriente es de 2 A.
- Transcurrido dicho tiempo, ¿cuántos moles de cada catión permanecen en disolución?

Datos. $F = 96485 \text{ C}$. Masas atómicas: $Cu = 63'5$; $Ag = 107'9$

a) Nitrato de plata: $AgNO_3$. En disolución: $AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$

Sulfato de cobre (II): $CuSO_4$. En disolución: $CuSO_4 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$

En una electrólisis, en el cátodo se produce la reducción del metal:



b) Como las cubas están en serie, la intensidad de corriente que pasa de una cuba a otra es la misma.

Comprobamos ahora los valores estequiométricos en ambas cubas:

$$1^a \text{ Cuba: } \frac{e^-}{Ag} = \frac{1}{1} \rightarrow ne^- = nAg \quad \text{y en la } 2^a \text{ cuba: } \frac{e^-}{Cu} = \frac{2}{1} \rightarrow ne^- = 2nCu$$

Por tanto la relación estequiométrica es $n(Ag) = 2n(Cu)$

$$\frac{m(Ag)}{Mm(Ag)} = 2 \frac{m(Cu)}{Mm(Cu)} \rightarrow \frac{3}{107'9} = 2 \frac{m(Cu)}{63'5} \rightarrow m(Cu) = 0'88 \text{ gr Cu}$$

c) Teniendo en cuenta la ecuación de Faraday:

$$m = \frac{Mm \cdot I \cdot t}{ne^- \cdot F} \rightarrow t = \frac{m \cdot ne^- \cdot F}{Mm \cdot I} = \frac{3 \text{ gr} \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}}{107'9 \text{ gr mol}^{-1} \cdot 2 \text{ Cs}^{-1}} = 1341 \text{ s}$$

d) Calculamos primero los moles de metal que hay en el cátodo de cada cubeta:

$$n(Ag)_{reducidos} = \frac{3 \text{ gr}}{107'9 \text{ gr/mol}} = 0'0278 \text{ mol}$$

$$n(\text{Cu})_{\text{reducidos}} = \frac{0'88 \text{ gr}}{63'5 \text{ gr/mol}} = 0'0139 \text{ mol}$$

Y restamos estos moles de los moles iniciales de cada uno de los metales, para ello, calculamos los moles iniciales a partir de la sal de la que procede:

$$n_0 \text{ Ag}^+ = M \cdot V = 0'5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 1 \text{ L} = 0'5 \text{ mol}$$

$$n_0 \text{ Cu}^{2+} = M \cdot V = 0'2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 2 \text{ L} = 0'4 \text{ mol}$$

Los cationes que quedan en la disolución son:

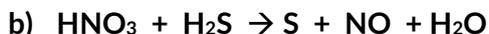
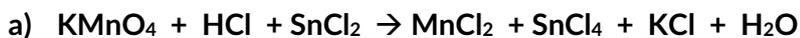
$$n(\text{Ag}^+) = 0'5 \text{ mol} - 0'0278 \text{ mol} = 0'4722 \text{ mol}$$

$$n(\text{Cu}^{2+}) = 0'4 \text{ mol} - 0'0139 \text{ mol} = 0'3861 \text{ mol}$$



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:



a) Ponemos los números de oxidación de cada elemento para ver cuáles pierden o ganan electrones



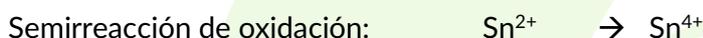
Cambian los números de oxidación del Mn y del Sn. A partir de ahí, se forman las semirreacciones:



Como los elementos distintos de H y O están ajustados; ajustamos ahora los O añadiendo moléculas de H_2O hasta compensar los oxígenos y se introducen en donde menos O hay:



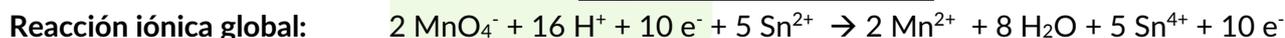
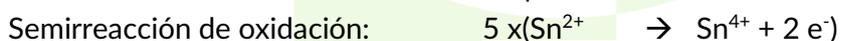
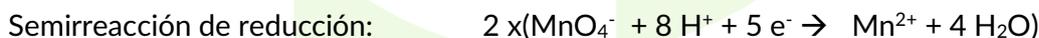
Ajustamos los hidrógenos metiendo H^+ en el lado contrario:



Por último, ajustamos las cargas sumando electrones, en la semirreacción de oxidación en el lado de los productos y en la reacción de reducción en el lado de los reactivos (recordamos que la especie que se reduce capta electrones y la especie que se oxida cede electrones)



Se combinan las ecuaciones para compensar y eliminar los electrones:

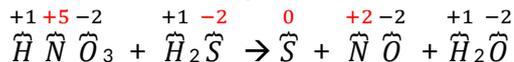


Agrupamos los iones para formar los compuestos y así conseguir la **reacción molecular global**:

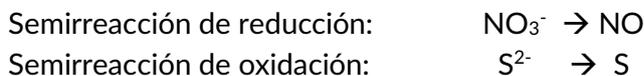


Observamos que hemos ajustado el KCl después de hacer el ajuste redox, se debe a que ni el K ni el Cl han cambiado su nº de oxidación y por tanto no participaron del intercambio de electrones y por eso lo ajustamos al final.

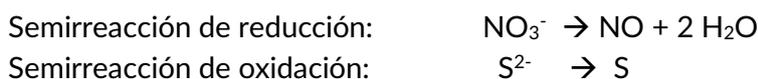
b) Ahora ajustamos la reacción siguiendo los mismos pasos del apartado anterior.



Según los números de oxidación, comprobamos que el N se está reduciendo porque pasa de +5 a +2 y el S se está oxidando porque ha pasado de -2 a 0.



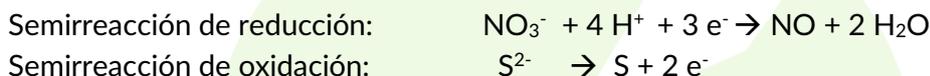
Ajustamos el O:



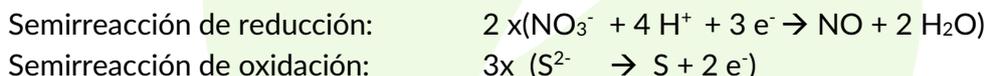
Ajustamos el H:



Ajustamos las cargas sumando electrones en el sitio adecuado:



Se combinan las reacciones para igualar los electrones y llegar a la ecuación iónica global:



Y a partir de ahí, llegamos hasta la **ecuación molecular global**:



Los 8 H⁺ se reparten entre los dos ácidos que hay en la reacción, 2 se van a la formación del ácido nítrico y 3 para la formación del ácido sulfhídrico.

Pregunta B2.- La reacción $\text{A} + 2 \text{B} \rightarrow \text{C}$ que transcurre en fase gaseosa es una reacción elemental.

- Formule la expresión de la ley de velocidad.
- ¿Cuál es el orden de reacción respecto a B? ¿Cuál es el orden global?
- Deduzca las unidades de la constante cinética.
- Justifique cómo afecta a la velocidad de reacción un aumento de volumen a temperatura constante.

a) Como es una reacción elemental, los órdenes parciales coinciden con los coeficientes estequiométricos:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$$

b) El orden parcial respecto a B es 2 y el orden total es $1 + 2 = 3$

c) Despejamos la k de la ecuación de velocidad y obtenemos las unidades:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B]^2 \rightarrow k = \frac{v}{[A] \cdot [B]^2}$$

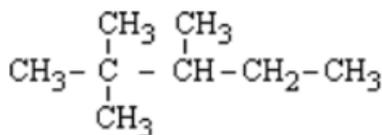
$$k = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2} = \text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$$

d) Si se aumenta el volumen, disminuye la concentración de los reactivos y como la concentración es directamente proporcional a la velocidad, la velocidad de la reacción también disminuye.

Pregunta B3.- Para el compuesto 2,2,3-trimetilpentano:

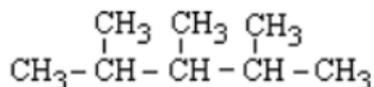
- Escriba su fórmula semidesarrollada.
- Escriba y ajuste su reacción de combustión
- Formule y nombre dos compuestos de cadena abierta que sean isómeros de él.
- Indique el tipo de reacción de dicho alcano con I_2 en presencia de luz. Explique qué tipo de reacción tendría lugar entre el I_2 y un alqueno.

a)

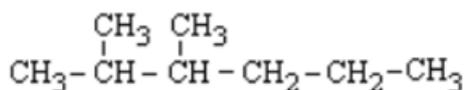


b) $\text{C}_8\text{H}_{18} + 25/2 \text{O}_2 \rightarrow 8 \text{CO}_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$

c) Isómero de posición: 2,3,4-trimetilpentano



Isómero de cadena: 2,3-dimetilhexano



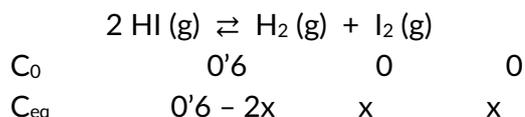
d) Los alcanos reaccionan con los halógenos dando una mezcla de derivados de sustitución. Los alquenos reaccionan con los halógenos mediante reacciones de adición originando dihaluros.

Pregunta B4.- El yoduro de hidrógeno se descompone de acuerdo con la ecuación: $2 \text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ siendo $K_c = 0'0156$ a $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Se introducen $0'6 \text{ mol}$ de HI en un matraz de 1 L de volumen y se calientan hasta $400 \text{ }^\circ\text{C}$, dejando que el sistema alcance el equilibrio. Calcule:

- La concentración de cada especie en el equilibrio.
- El valor de K_p
- La presión total en el equilibrio.

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

a) Teniendo en cuenta la reacción al inicio y cuando se alcanza el equilibrio, podemos calcular la concentración de dicha especie al alcanzar dicho equilibrio:



Partimos de la ecuación de la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{\frac{n_{\text{H}_2}}{V} \cdot \frac{n_{\text{I}_2}}{V}}{\left(\frac{n_{\text{HI}}}{V}\right)^2} = \frac{n_{\text{H}_2} \cdot n_{\text{I}_2}}{(n_{\text{HI}})^2} = \frac{x \cdot x}{(0'6 - 2x)^2}$$

$$K_c = \frac{x^2}{(0'6 - 2x)^2} = 0'0156$$

Hacemos los cálculos necesarios:

$$\frac{x^2}{(0'6 - 2x)^2} = \left(\frac{x}{0'6 - 2x}\right)^2 = 0'0156 \rightarrow \frac{x}{0'6 - 2x} = \sqrt{0'0156} \rightarrow \frac{x}{0'6 - 2x} = 0'125$$

$$x = 0'125(0'6 - 2x) \rightarrow 1,25x = 0'075 \rightarrow x = 0'06 \text{ mol}$$

A partir de los moles en el equilibrio calculamos las concentraciones:

$$[\text{HI}] = \frac{0'6 - (2 \cdot 0'06)}{1} = 0'48 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = \frac{0'06}{1} = 0'06 \text{ mol L}^{-1}$$

b) Calculamos la K_p a partir de la K_c

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

Como la variación de moles es cero, la K_p es igual a la K_c

$$K_p = K_c (R \cdot T)^0 \rightarrow K_p = K_c = 0'0156$$

c) Para calcular la presión total en el equilibrio utilizamos la ecuación de los gases ideales:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

Sumamos los moles totales en el equilibrio: $0'48 + 0'06 + 0'06 = 0'6 \text{ mol}$

(También podemos decir, sin hacer ningún cálculo, que como en la reacción no hay variación de moles, en el equilibrio hay los mismos moles que al inicio: $n_0 = n_{\text{eq}} = 0'6 \text{ mol}$)

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0'6 \text{ mol} \cdot 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (400 + 273) \text{ K}}{1 \text{ L}} = 33'1 \text{ atm}$$

Pregunta B5.- El NCl_3 se puede obtener según la reacción $\text{NH}_3(\text{g}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NCl}_3(\text{g}) + 3 \text{HCl}(\text{g})$. Si se liberan 15'5 KJ cuando reacciona totalmente 1 L de NH_3 , medido a 25 °C y 0'75 atm, calcule:

a) ΔH° de la reacción de obtención de NCl_3 descrita en el enunciado.

b) ΔH°_f para el NCl_3 .

Dato. $R = 0'082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. ΔH°_f (KJ·mol⁻¹): $\text{NH}_3 = -46$; $\text{HCl} = -92'3$

a) Podemos calcular la entalpía de la reacción dividiendo el calor que se ha liberado entre el número de moles de los productos

$$\Delta H_r^\circ = \frac{\Delta Q}{n(\text{NCl}_3)}$$

Como el NCl_3 está en fase gaseosa, pueden calcularse los moles a partir de la ecuación de los gases ideales:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow n(\text{NCl}_3) = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0'75 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{0'082 \text{ atm L mol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 0'03 \text{ mol}$$

$$\Delta H_r^\circ = \frac{\Delta Q}{n(\text{NCl}_3)} = \frac{-15 \text{ KJ}}{0'03 \text{ mol}} = -500 \text{ KJ mol}^{-1}$$

b) Para calcular la entalpía de formación del NCl_3 vamos a tener en cuenta:

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

$$\Delta H_r^\circ = [\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) + 3 \Delta H_f^\circ(\text{HCl})] - [\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) + 3 \Delta H_f^\circ(\text{Cl}_2)]$$

A partir de esta expresión, despejamos la entalpía de formación del NCl_3 :

$$\Delta H_f^\circ(\text{NCl}_3) = \Delta H_r^\circ - 3 \Delta H_f^\circ(\text{HCl}) + [\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) + 3 \Delta H_f^\circ(\text{Cl}_2)]$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{NCl}_3) = -500 - 3 \cdot (-92'3) + [(-46'1) + (3 \cdot 0)] = -269'2 \text{ KJ}$$