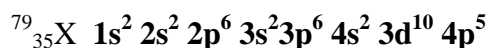


BLOQUE PRIMERO: Contestar 4 preguntas. 1,5 pts por pregunta.

- 1 Indique la configuración electrónica del estado fundamental y la posición en el sistema periódico del átomo $^{79}_{35}\text{X}$. Justifique, así mismo, el carácter metálico y el poder oxidante de dicho elemento.

SOLUCIÓN:



Pertenece **al periodo IV, y al grupo XVII, es un halógeno, se trata del Bromo.**

El carácter metálico del bromo es pequeño, ya que se trata de un no metal, tiene 7 electrones en la capa de valencia por lo que **su tendencia es la de ganar el electrón** que le falta para conseguir la configuración de gas noble (8 electrones en la capa de valencia), como consecuencia de esta tendencia **es una sustancia oxidante**, pues al ganar un electrón, se reduce y hace que la especie que pierde el electrón se oxide.

- 2 Para las especies **I₂, NaCl, H₂O y Fe**.
- a) Razone el tipo de enlace presente en cada caso.
- b) Indique el tipo de interacción que debe romperse al fundir cada una de ellas.
- c) Razone cuál o cuáles conducirá/n la corriente eléctrica en estado sólido, cuál o cuáles lo hará/n en estado fundido, cuál o cuáles no la conducirá/n en ningún caso.

1

SOLUCIÓN:

- a) Razone el tipo de enlace presente en cada caso

I₂ Enlace **Covalente molecular**, al tener el Iodo 7 electrones en la capa de Valencia, necesita ganar un electrón para adquirir la configuración de gas noble, por lo que tiene que compartir un electrón con otro átomo de Yodo, formando un enlace covalente, de esta forma ambos adquieren 8 electrones en la capa de valencia.

NaCl El enlace que une es un **enlace iónico**, ya que se trata de un metal con un electrón en la capa de valencia, el Na, que lo pierde convirtiéndose en un catión, Na^+ , y de un no metal con 7 electrones en la capa de valencia, el Cl, este gana un electrón, convirtiéndose en un anión, el Cl^- , y al encontrarse iones de distinto signo se atraen debido a fuerzas electrostáticas, siendo el catión rodeado de aniones (Índice de coordinación (n° de aniones que rodean al catión)) y el anión se rodea de cationes, formándose el cristal en las tres direcciones.

H₂O El Oxígeno está unido a los H por medio de un **enlace covalente polar**, ya que ambos son no metales y quiere ganar electrones, por lo que los comparten, pero el Oxígeno es más electronegativo, y el par de electrones que forma el enlace está más desplazado hacia el Oxígeno.

Fe Al ser un metal y tener pocos electrones en la capa de valencia, el hierro se une con otros átomos del mismo elemento por medio del **enlace metálico**, deslocalizando los electrones de la capa de valencia de todos los átomos, quedando así los cationes del metal formando una red, lo más compacta posible rodeada de la nube de electrones de la capa de valencia, lo que le da estabilidad y explica las propiedades de los metales.

2

b) Indique el tipo de interacción que debe romperse al fundir cada una de ellas.

I₂ Debe romperse la unión de **Fuerzas de Van der Waals**.

NaCl Romper el **enlace iónico**

H₂O Se rompe las **Fuerzas de Van der Waals y Puentes de Hidrógeno**.

Fe Romper el **enlace metálico**.

c) Razone cuál o cuáles conducirá/n la corriente eléctrica en estado sólido, cuál o cuáles lo hará/n en estado fundido, cuál o cuáles no la conducirá/n en ningún caso.

En Estado sólido: El Fe (debido a la nube de electrones deslocalizados)

En estado fundido: El NaCl (por los cationes que hay)

En ningún caso: El H₂O y el I₂

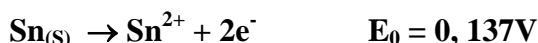
3 Considere las siguientes semirreacciones:

| | E_0 (V) |
|---|----------------|
| $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_{(s)}$ | 0,80 |
| $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$ | 0,34 |
| $\text{Sn}^{2+}_{(aq)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}_{(s)}$ | - 0,137 |
| $\text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}_{(s)}$ | - 0,440 |
| $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}_{(s)}$ | - 2,713 |

- a) Justifique cuál es el oxidante más fuerte
- b) Justifique cuál es el reductor más fuerte.
- c) Razone en base a los potenciales normales qué iones pueden ser reducidos por $\text{Sn}_{(s)}$.

SOLUCIÓN:

- a) El **oxidante más fuerte** sería el primero que se redujese tomando electrones, en la serie de la tabla superior sería **el ión plata**, pues su potencial es el mayor 0,8V.
- b) El **reductor más fuerte** sería el de menor potencial de reducción, es decir el primero que se oxidaría, es este caso es **el sodio**. (Al producirse la oxidación, las reacciones serían las inversas a las representadas en el enunciado, y sus potenciales tendrían el signo contrario, por lo que el de mayor potencial de oxidación sería el sodio: $\text{Na}_{(s)} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$ $E_0 = 2,717\text{V}$).
- c) La reacción de oxidación del estaño sería:



Por lo que solo puede reducir al ión plata Ag^+ y al ión cobre Cu^{2+} , ya que para que la reacción sea espontánea, el potencial de la pila debe ser positivo.

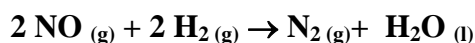
$$E_{\text{Pila plata}} = 0,137 + 0,80 = \mathbf{0,937\text{ V}}$$

$$E_{\text{Pila Cobre}} = 0,137 + 0,34 = \mathbf{0,477\text{ V}}$$

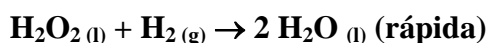
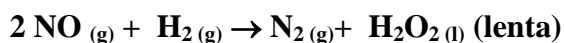
$E_{\text{Pila Cinc}} = 0,137 + (- 0,440) = - \mathbf{0,303\text{ V}}$ Esta **no es espontánea**, no puede reducir al cinc.

$E_{\text{Pila Sodio}} = 0,137 + (- 2,713) = - \mathbf{2,576\text{ V}}$ Esta **no es espontánea**, no puede reducir al sodio.

- 4 Para la reacción entre el **NO** y el **H₂**



Se ha observado que su ecuación de velocidad es $v = k[\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$, y el mecanismo propuesto es:



- Justifique si el mecanismo propuesto es coherente con la ecuación de velocidad.
- Indique la molecularidad de la etapa determinante de la velocidad.
- Indique el orden de reacción de la reacción global.

SOLUCIÓN:

- El mecanismo de reacción propuesto es coherente con la ecuación de velocidad, ya que el **orden parcial del NO es 2** y el **orden parcial del H₂ es uno**, igual que los coeficientes de los reactivos en la reacción determinante (la reacción lenta).
- La molecularidad de la etapa lenta, que es la determinante de la velocidad, es **tres**, ya que es la suma de las moléculas que toman parte como reactivos en el proceso elemental: **dos NO + un H₂ = tres moléculas**.
- El orden de reacción de la reacción global es la suma de los órdenes parciales de los reactivos, es decir de los exponentes, es decir **dos** del NO y **uno** del H₂ es decir **de orden tres**.

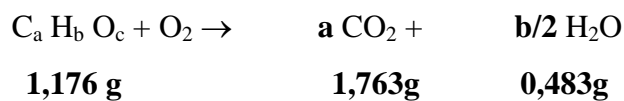
- 5 El ácido ascórbico contiene sólo **C**, **H** y **O**. En la combustión de **1,176 g** de dicho ácido se desprenden **1,763 g** de **CO₂** y **0,483 g** de **H₂O**. Calcule:

- La composición centesimal del ácido ascórbico.
- Su fórmula empírica.

Masas atómicas: **C = 12,0; O = 16,0; H = 1,0**

SOLUCIÓN:

Si consideramos que el ácido ascórbico tiene como fórmula empírica $(C_a H_b O_c)_n$



$$M_{CO_2} = 12 + 32 = 44 \text{ uma}$$

$$M_{H_2O} = 2 \cdot 1 + 16 = 18 \text{ uma}$$

$$a \cdot 44 = 1,763$$

$$b/2 \cdot 18 = 0,483$$

$$a = 1,763 / 44 = 0,0400681818$$

$$b = 0,483 \cdot 2 / 18 = 0,0536666666$$

1,176g $(C_a H_b O_c)$ hay:

0,0400681818 átomos gramo de C

0,0536666666 átomos gramo de H

Es decir:

0,0400681818 x 12 gramos de C

0,0536666666 x 1 gramos de H

0,6415151514 gramos de O, unos 0,0400946969 átomos gramo de O

b) En total hay:

0,0400681818 moles de Carbono

0,0536666666 moles de Hidrógeno

0,0400946969 moles de Oxígeno

SELECTIVIDAD QUÍMICA JUNIO 2008

Para saber en la proporción en que se encuentran los tres elementos, se divide por el que está en menor proporción:

$$\frac{0,0400681818 \text{ moles de C}}{0,0400681818}$$

$$0,0400681818$$

$$\frac{0,05366666666 \text{ moles de H}}{0,0400681818}$$

$$0,0400681818$$

$$\frac{0,0400946969 \text{ moles de O}}{0,0400681818}$$

$$0,0400681818$$

Es decir por **cada átomo de Carbono**, hay **1,00066 Oxígenos** y **1,339 Hidrógenos**, como el número de átomos tiene que ser un número entero, debemos multiplicar por el menor número que consiga que a, b y c sean números enteros, este número es el 3, así hay **3C** por cada **3 O** y **4 H**.

La fórmula empírica es: $(C_3H_4O_3)_n$

a) Para el cálculo del %, utilizamos las masas de cada elemento en la muestra de **1,176 g** de $(C_3H_4O_3)_n$:

$$0,6415151514 \text{ g de O}$$

$$0,4808181816 \text{ g de C}$$

$$0,05366666666 \text{ g de H}$$

$$0,6415151514 \text{ g de O} \quad \text{_____} \quad \text{en } 1,176 \text{ g de } (C_3H_4O_3)_n$$

$$X \text{ g de O} \quad \text{_____} \quad \text{en } 100 \text{ g de } (C_3H_4O_3)_n$$

$$\mathbf{X = 54,55060811 \% \text{ de O}}$$

$$0,4808181816 \text{ g de C} \quad \text{_____} \quad \text{en } 1,176 \text{ g de } (C_3H_4O_3)_n$$

$$Y \text{ g de C} \quad \text{_____} \quad \text{en } 100 \text{ g de } (C_3H_4O_3)_n$$

$$\mathbf{Y = 40,8858998 \% \text{ de C}}$$

$$0,05366666666 \text{ g de H} \quad \text{_____} \quad \text{en } 1,176 \text{ g de } (C_3H_4O_3)_n$$

$$Z \text{ g de H} \quad \text{_____} \quad \text{en } 100 \text{ g de } (C_3H_4O_3)_n$$

$$\mathbf{Z = 4,51179138 \% \text{ de H}}$$

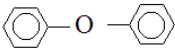
6.- Nombre o formule los siguientes compuestos: **Cloruro de calcio, amoniaco, acetato de plomo(II), difeniléter, 3-metil-2-butanol, Cr(OH)₃, H₂SO₅, CH₃-CH₂-CH₂-CO-NH₂, SnO₂, CH₂O.**

SOLUCIÓN:

Cloruro de calcio **CaCl₂**

Amoniaco **NH₃**

Acetato de plomo(II) **Pb(CH₃-COO)₂**

Difeniléter 

3-metil-2-butanol
$$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}\text{H}} - \text{CHOH} - \text{CH}_3$$

Cr(OH)₃ **Hidróxido de Cromo 3**

H₂SO₅, **Ácido peroxosulfúrico**

CH₃-CH₂-CH₂-CO-NH₂ **Butanamida**

SnO₂ **Óxido de estaño (IV), ó Dióxido de estaño**

CH₂O **Metanal**

7

BLOQUE SEGUNDO: contestar a un máximo de 2 preguntas. 2 puntos por pregunta.

- 7 Se introducen **0,2 moles** de **Br₂** en un recipiente de **0,5L** de capacidad a **600°C**. Una vez establecido el equilibrio **Br_{2(g)} ↔ 2 Br_(g)** en estas condiciones, el grado de disociación es **0,8**.
- a) Calcule **K_p** y **K_c**.
- b) Determine las presiones parciales ejercidas por cada componente de la mezcla en equilibrio.

c) Si al aumentar la temperatura aumenta la cantidad de $\text{Br}_{(g)}$, indique razonadamente si la reacción es endotérmica o exotérmica. Así mismo, discuta el efecto que tendría sobre el equilibrio anterior la introducción de gas argón en el reactor si el volumen se mantiene constante.

SOLUCIÓN:

a) Datos: $T = 600 + 273 = 873 \text{ K}$

$R = 0,082 \text{ atm. L /mol.K}$

Concentración inicial de $\text{Br}_2 = c_0 = 0,2/0,5 = 0,4 \text{ M}$

| | $\text{Br}_{2(g)} \leftrightarrow$ | $2 \text{ Br}_{(g)}$ |
|---------------------------------|------------------------------------|-------------------------|
| Equilibrio | $c_0(1-\alpha)$ | $2 \cdot c_0 \alpha$ |
| $n_0(\text{moles})$ | 0,2 | 0 |
| $n_{\text{eq}}(\text{moles})$ | $0,2(1-0,8)$ | $2 \cdot 0,2 \cdot 0,8$ |
| $n_{\text{eq}}(\text{moles})$ | 0,04 | 0,32 |
| $c_{\text{eq}}(\text{mol/L})$ | $0,04/0,5$ | $0,32/0,5$ |
| $c_{\text{eq}}(\text{mol/L})$ | 0,08 | 0,64 |
| $P_{p_{\text{eq}}}(\text{atm})$ | 5,72688 | 45,81504 |

8

$$P_p \text{ Br}_2 = n \cdot RT/V = 0,04 \cdot 0,082 \cdot (600+273)/0,5 = 0,04 \cdot 143,172 = 5,72688 \text{ atm}$$

$$P_p \text{ Br} = n \cdot RT/V = 0,32 \cdot 0,082 \cdot (600+273)/0,5 = 0,32 \cdot 143,172 = 45,81504 \text{ atm}$$

$$K_c = [\text{Br}_{(g)}]^2 / [\text{Br}_{2(g)}]$$

$$K_c = 4 c_0 \alpha^2 / (1-\alpha)$$

$$K_c = 4 \cdot 0,4 \cdot 0,8^2 / 0,2 \quad K_c = 5,12 \text{ mol/L}$$

$$K_p = (P_p \text{ Br})^2 / P_p \text{ Br}_2$$

$$K_p = 45,81504^2 / 5,72688 \quad K_p = 366,52032 \text{ atm}$$

Otra forma de calcular la K_p , como la $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$

$$K_p = 5,12 \cdot (0,082 \cdot 873)^{2-1} = 366,52032 \text{ atm}$$

- b) Si al aumentar la temperatura aumenta la cantidad de $\text{Br}_{(g)}$, indique razonadamente si la reacción es endotérmica o exotérmica. Así mismo, discuta el efecto que tendría sobre el equilibrio anterior la introducción de gas argón en el reactor si el volumen se mantiene constante.

SOLUCIÓN:

Si al **aumentar la temperatura, aumenta la concentración** del producto, esto quiere decir que la reacción **es endotérmica**, ya que según el principio de Le Chatelier, al modificar las condiciones del equilibrio, este evoluciona para que se vuelva a restablecer, es decir en el sentido de **disminuir la temperatura**, es decir que se produzca **la reacción endotérmica**, y si lo que se ha originado **es un aumento de concentración de Br, la reacción es endotérmica, $\Delta H > 0$** .

Si añadimos un gas inerte, **Ar**, manteniendo constante el volumen, el equilibrio evolucionaría en el sentido de **disminuir el número de moles gaseosos** para que la presión que ha aumentado vuelva a alcanzar el mismo valor.

$$K_p = (P_{\text{Br}})^2 / P_{\text{Br}_2}$$

$$K_p = [X_{\text{P}} P_T]^2 / [X_{\text{R}} P_T]$$

$$K_p = [(X_{\text{P}})^2 / X_{\text{R}}] \cdot P_T$$

$$P_T = n_T \cdot RT / V$$

Al añadir moles de **Ar**, aumenta el valor de n_T , y el de P_T , es decir el cociente de reacción $Q_R > K_p$, para volver a recuperar el valor de la constante, tiene que aumentarse el valor de X_{R} , que se encuentra en el denominador, es decir **aumentar el n° de moles de reactivo**.

- 8 El ácido acetilsalicílico, $\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_7$, es un ácido débil cuya constante de ionización es 3.10^{-5} . Calcule:
- a) Los gramos de dicho ácido que hay que disolver en **200mL** de agua para que el pH de la disolución sea **3,0**.
- b) Los gramos de **NaOH**, del **92%** de riqueza, necesarios para neutralizar **250 mL** de la disolución anterior.
- c) Justifique (sin hacer cálculos numéricos pero haciendo uso de los equilibrios necesarios) el **pH** en el punto de equivalencia.

SOLUCIÓN:

Datos: $K_a = 3.10^{-5}$

$V = 200\text{mL} = 0,2 \text{ L}$

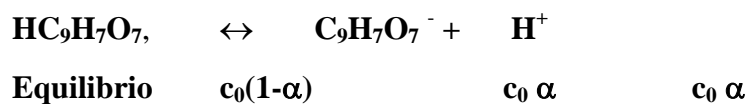
$\text{pH} = 3,0$

$M(\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_7) = 9 \cdot 12 + 8 \cdot 1 + 7 \cdot 16 = 288 \text{ uma}$

$M(\text{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ uma}$

10

a)



$[\text{H}^+] = c_0 \alpha$

$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log c_0 \alpha = 3$

$[\text{H}^+] = c_0 \alpha = 10^{-3}$

$K_a = (c_0 \alpha)^2 / c_0(1-\alpha)$

$K_a = (c_0 \alpha)^2 / c_0 - c_0 \alpha$

$3.10^{-5} = (10^{-3})^2 / c_0 - 10^{-3}$

$c_0 \cdot 3.10^{-5} - 3.10^{-8} = 10^{-6}$

$c_0 \cdot 3.10^{-5} = 3.10^{-8} + 10^{-6}$

$$c_0 = 3 \cdot 10^{-8} + 10^{-6} / 3 \cdot 10^{-5}$$

$$c_0 = 1,03 \cdot 10^{-6} / 3 \cdot 10^{-5}$$

$$c_0 = 0,103/3 \quad M = 0,034333333333333333... \text{ M}$$

$$c_0 = n_0 / V(L)$$

$$n_0 = \text{gramos} / M$$

$$c_0 = \text{gramos} / M \cdot V$$

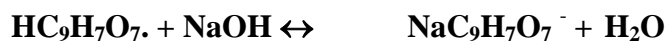
$$0,103/3 = \text{gramos} / 288 \cdot 0,2$$

$$288 \cdot 0,2 \cdot 0,103 / 3 = \text{gramos}$$

$$\text{gramos}(\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_7) = 1,9776$$

Se tienen que disolver 1,9776 gramos de HC₉H₇O₇.

- b) Los gramos de **NaOH**, del **92%** de riqueza, necesarios para neutralizar **250 mL** de la disolución anterior.



250 mL HC₉H₇O₇. (1 L HC₉H₇O₇/ 1000 mL HC₉H₇O₇). (0,103 mol HC₉H₇O₇/

3.1L de HC₉H₇O₇). (1 mol NaOH/1mol de HC₉H₇O₇). (40 g NaOH /1mol NaOH)

. (100g mineral NaOH 92% / 92 g NaOH)= 250. 0,103. 40. 100/ 1000. 3. 92 =

0,3731884058 gramos mineral de NaOH 92%

Otra forma: V. M = n° moles

0,25 L. (0,103/3) = n° moles de ácido = 8,5833333. 10⁻³ mol de ácido

Viendo la reacción de neutralización se observa que un mol de ácido reacciona con un mol de base, por lo que el n° de moles de NaOH es de **8,5833333. 10⁻³.**

Para calcular los **gramos de NaOH puro** se multiplica el nº de moles por el peso molécula (M=40).

$$40. 8,5833333. 10^{-3} = 0,34333333333333... \text{ g NaOH puro}$$

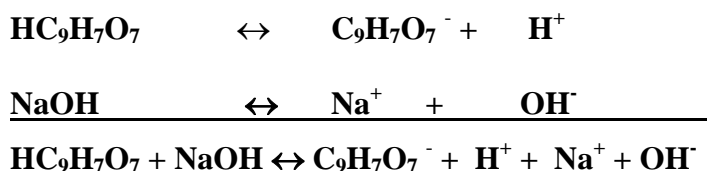
Como el mineral de NaOH no es puro, se necesitaría una mayor cantidad:

$$100 \text{ g NaOH mineral} \dots\dots\dots 92 \text{ g NaOH puro}$$

$$x \text{ g NaOH mineral} \dots\dots\dots 0,34333333333333... \text{ g NaOH puro}$$

$$x = 0,34333333333333. 100/ 92= 0,3731884058 \text{ gramos mineral de NaOH } 92\%$$

c) Justifique (sin hacer cálculos numéricos pero haciendo uso de los equilibrios necesarios) el **pH** en el punto de equivalencia.



El pH en el punto de equivalencia será **básico**, ya que al ser **la constante básica mucho mayor** que la **constante ácida**, habrá **más aniones OH⁻** que **cationes H⁺**

Por lo que al combinarse para dar agua, **sobrarán aniones OH⁻**

9 Para la reacción: **HNO₃(ac) + C (s) → CO₂ (g) + NO₂ (g) + H₂O (l)**

- a) Ajuste la reacción en, forma molecular, por el método del ión electrón.
- b) A partir de los datos de la tabla adjunta determine si el proceso es espontáneo en condiciones estándar.

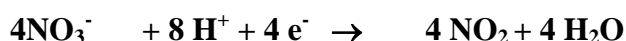
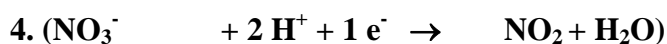
| Sustancia | HNO ₃ (ac) | C _(s) | CO ₂ (g) | NO ₂ (g) | H ₂ O(l) |
|---------------------------------------|-----------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| ΔH _f ⁰ (KJ/mol) | - 207,36 | | - 393,5 | 33,84 | -285.8 |
| S ⁰ (J/ k.mol) | 146,4 | 5,74 | 213,74 | 240,06 | 69,91 |

SOLUCIÓN:

- a) Ajustar la reacción



Como el número de electrones ganados tiene que ser igual al número de electrones cedidos, tenemos que multiplicar por cuatro la semirreacción de reducción para que se cumpla.



Le sumamos la semirreacción de oxidación para obtener la reacción global:



- b) Para que el proceso sea espontáneo la variación de energía libre (ΔG) de la reacción debe ser negativa.

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

$$\Delta H_{\text{Reacción}} = \Delta H_{\text{CO}_2} + 4 \Delta H_{\text{NO}_2} + 2 \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - 4 \Delta H_{\text{HNO}_3}$$

$$\Delta H_{\text{Reacción}} = -393,5 + 4 \cdot (33,84) + 2 \cdot (-285,8) - 4 \cdot (-207,36)$$

$$\Delta H_{\text{Reacción}} = -829,74 + 830,44 = -0,3 \text{ KJ} = -300 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{Reacción}} = \Delta S_{\text{CO}_2} + 4 \Delta S_{\text{NO}_2} + 2 \Delta S_{\text{H}_2\text{O}} - 4 \Delta S_{\text{HNO}_3} - \Delta S_{\text{C}}$$

$$\Delta S_{\text{Reacción}} = 213,74 + 4 \cdot 240,06 + 2 \cdot 69,91 - 4 \cdot 146,4 - 5,74$$

$$\Delta S_{\text{Reacción}} = 1313,8 - 591,34 = 722,46 \text{ J/K}$$

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$\Delta G_{\text{Reacción}} = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\Delta G_{\text{Reacción}} = -300 - 298 \cdot 722,46$$

$$\Delta G_{\text{Reacción}} = -215593,08 \text{ J}$$

Como $\Delta G < 0$ la reacción es espontánea en condiciones estándar.