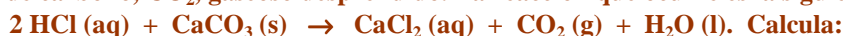


OPCIÓN A

PROBLEMA 1.- Un método para la determinación del contenido en carbonato de calcio, CaCO_3 , en muestras de suelos consiste en el ataque de la muestra con ácido clorhídrico y posterior medida del dióxido de carbono, CO_2 , gaseoso desprendido. La reacción que ocurre es la siguiente:



- El volumen de dióxido de carbono, medido a 30°C y 740 mm Hg , que se desprende al tratar con HCl en exceso, una muestra de 1 g de suelo con un contenido en CaCO_3 del $2,5 \%$ en peso.
- El porcentaje de exceso de ácido si se emplea para el ensayo 25 mL de una disolución de HCl $2,5 \text{ M}$.

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{Ca}) = 40 \text{ u}$.

Solución:

$$T = 273 + 30 = 303 \text{ K}; M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; P = 740 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} = 0,974 \text{ atm}.$$

a) Aplicando a 1 g de suelo el porcentaje de pureza, los correspondientes factores de conversión y la relación molar (1 a 1) deducida de la reacción química, se obtienen los moles de CO_2 :

$$1 \text{ g suelo} \cdot \frac{2,5 \text{ g CaCO}_3}{100 \text{ g suelo}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{100 \text{ g CaCO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CaCO}_3} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles de CO}_2.$$

Llevando estos moles a la ecuación de estado de los gases ideales y despejando el volumen:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{2,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 303 \text{ K}}{0,974 \text{ atm}} = 6,38 \cdot 10^{-3} \text{ L}.$$

b) Los moles de CaCO_3 son los mismos que los que se obtienen de CO_2 , $2,5 \cdot 10^{-4}$ moles, y al necesitarse, según la estequiometría de la reacción, 2 moles de HCl por cada mol de CaCO_3 , se determina el volumen de disolución de HCl que contiene los $2 \cdot 2,5 \cdot 10^{-4}$ moles, y luego se halla el tanto por ciento

$$\text{de exceso: volumen de HCl necesario: } V = \frac{\text{moles}}{\text{Molaridad}} = \frac{5 \cdot 10^{-4} \text{ moles}}{2,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ L} = 0,2 \text{ mL}.$$

Como se han utilizado 25 mL y se han gastado $0,2 \text{ mL}$, sobran $24,8 \text{ mL}$, siendo el porcentaje en exceso añadido: $\frac{24,8 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \cdot 100 = 99,2 \%$.

Resultado: a) $6,38 \text{ mL CO}_2$; b) $99,2 \%$.

CUESTIÓN 1.- El producto de solubilidad del hidróxido de hierro (II) es $1,6 \cdot 10^{-14}$. Calcula:

- La solubilidad molar del hidróxido de hierro (II), Fe(OH)_2 , en agua.
- El pH de la disolución saturada de esta sal.

Solución:

a) El equilibrio de ionización del hidróxido es: $\text{Fe(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^-$.

De la estequiometría del equilibrio de solubilidad se deduce que, si la solubilidad de la sal en disolución es S , en $\text{moles} \cdot \text{L}^{-1}$, la solubilidad de los iones Fe^{2+} es S , y la de los iones OH^- es $2 \cdot S$.

Del producto de solubilidad: $P_s = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4 \cdot S^3$, sustituyendo las variables conocidas por sus valores, despejando S y operando:

$$1,6 \cdot 10^{-14} = 4 \cdot S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-14}}{4}} = \sqrt[3]{4 \cdot 10^{-15}} = 1,59 \cdot 10^{-5} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}.$$

b) La concentración de OH^- es: $[\text{OH}^-] = 2 \cdot 1,59 \cdot 10^{-5} = 3,18 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, correspondiendo a la disolución un pOH: $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 3,18 \cdot 10^{-5} = 5 - \log 3,18 = 5 - 0,5 = 4,5$.

El pH de la disolución es: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,5 = 9,5$.

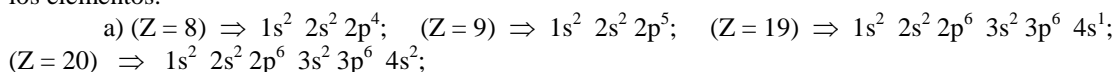
Resultado: a) $S = 1,59 \cdot 10^{-5}$; b) $\text{pH} = 9,5$.

CUESTIÓN 2.- Con respecto a los elementos de números atómicos 8, 9, 19 y 20, indica razonadamente:

- El grupo del sistema periódico al que pertenecen.**
- Cuáles son no metales y cuáles metales.**
- Los elementos de mayor y menor electronegatividad.**
- Los elementos de mayor y menor radio.**

Solución:

Para responder a las preguntas que se hace es necesario escribir la configuración electrónica de los elementos.



El elemento de $Z = 8$ pertenece al grupo 16 (12 + 4 electrones 2p); el de $Z = 9$ al grupo 17 (12 + 5 electrones 2p); el de $Z = 19$ se encuentra situado en el grupo 1 (un electrón 4s); y el de $Z = 20$ en el grupo 2 (2 electrones 4s).

b) Son metales los elementos situados más a la izquierda en el sistema periódico, los de $Z = 19$ y $Z = 20$, los que llenan los orbitales ns y $(n - 1)d$ si los hubiere.

Son no metales por encontrarse más a la derecha en el sistema periódico, los elementos cuyos números atómicos son $Z = 8$ y $Z = 9$. Los que completan los orbitales np.

c) La electronegatividad es una propiedad periódica que aumenta al avanzar en un período desde la izquierda a la derecha y disminuye al descender en un grupo. Por ello, el elemento que poseen mayor electronegatividad es el de $Z = 9$, mientras que el de menor electronegatividad es el de $Z = 19$.

d) El radio atómico es también una propiedad periódica que disminuye al avanzar en un período hacia la derecha y aumenta al bajar en un grupo. Se deduce por tanto, que el elemento de $Z = 19$ es el de mayor radio, mientras que el de $Z = 9$ es el de menor radio.

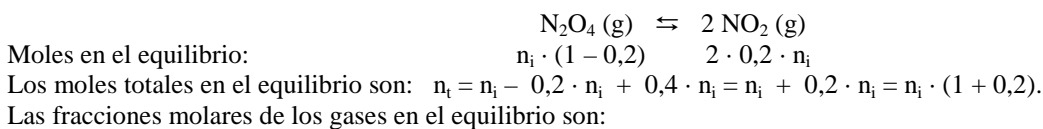
OPCIÓN B

PROBLEMA 2.- Para el equilibrio $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$ a $27^\circ C$ y $1 atm$, el N_2O_4 está disociado un 20 %.

- Calcula las fracciones molares de las especies en el equilibrio.**
- Calcula el valor de las constantes K_p y K_c .**
- Indica, razonadamente, en que sentido se desplaza el equilibrio si se produce un aumento de la presión total del sistema.**

Solución:

a) Siendo n_i los moles iniciales de N_2O_4 , los moles en el equilibrio de las distintas especies son:



$$\chi_{N_2O_4} = \frac{n_i \cdot (1 - 0,2)}{n_i \cdot (1 + 0,2)} = \frac{0,8}{1,2} = 0,667; \quad \chi_{NO_2} = \frac{0,4 \cdot n_i}{n_i \cdot (1 + 0,2)} = \frac{0,4}{1,2} = 0,333;$$

b) Las presiones parciales de los gases en el equilibrio son:

$$P_{N_2O_4} = \chi_{N_2O_4} \cdot P = 0,667 \cdot 1 = 0,667 \text{ atm}; \quad P_{NO_2} = \chi_{NO_2} \cdot P = 0,333 \cdot 1 = 0,333 \text{ atm},$$

que sustituidas en la constante de equilibrio K_p se obtiene: $K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{0,667^2}{0,333} = 1,34 \text{ atm}$.

c) Al aumentar la presión disminuye el volumen y, por tanto, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se produce una disminución en el número de moles, es decir, hacia la izquierda.

Resultado: a) $\chi_{N_2O_4} = 0,667$; $\chi_{NO_2} = 0,333$; b) $K_p = 1,34 \text{ atm}$.

CUESTIÓN 1.- Razona si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones relativas a una disolución acuosa de ácido acético ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$):

- a) Las concentraciones de iones H_3O^+ y acetato son diferentes.
- b) Si se añade acetato de sodio a la disolución, su pH aumenta.
- c) El ácido acético se encuentra poco disociado.
- d) La concentración de ácido acético sin disociar es ligeramente mayor que la de ión acetato.

Solución:

a) Falsa. La disociación del ácido acético en disolución acuosa produce la misma concentración de iones H_3O^+ y CH_3COO^- . En efecto, por cada molécula de ácido que cede un protón al agua para dar un ión H_3O^+ , aparece, al mismo tiempo, un ión CH_3COO^- .

b) Verdadero. Al aumentarse la concentración de iones CH_3COO^- , el equilibrio de disociación de la disolución, $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$, debido al efecto del ión común, CH_3COO^- , se desplaza hacia la izquierda disminuyendo la concentración de iones H_3O^+ , lo que provoca un aumento del pH de la disolución.

c) Verdadero. El pequeño valor de la constante ácida pone de relieve que en disolución, la mayor parte del ácido se encuentra en forma molecular, es decir, su grado de disociación es pequeño.

d) Verdadero. Por ser pequeño su grado de disociación, según se expuso en el apartado anterior, la concentración de ácido sin disociar es muy superior a la concentración de acetato.

CUESTIÓN 2.-

- a) **Formula los siguientes compuestos orgánicos: ácido 4-oxopentanoico; 3-pentenitrilo.**
- b) **Formula y nombra un isómero, de cualquier tipo, para cada uno de los compuestos anteriores.**

Solución:

a) $CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - COOH$; $CH_3 - CH = CH - CH - C \equiv N$.

b) $CH_3 - CO - CH(CH_3) - COOH$ 2-metil-3-oxobutanoico, un isómero de cadena;
 $CH_3 - CH_2 - CH = CH - C \equiv N$ 2-pentenitrilo, isómero de posición.