

## OPCIÓN A

**CUESTIÓN 1.- Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas, justificando en cada caso la respuesta:**

- La configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$  corresponde al estado fundamental de un átomo.
- La configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^7 3s^1$  es imposible.
- Las configuraciones electrónicas  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^1$  y  $1s^2 2s^2 2p^5 2d^1 3s^2$  corresponden a dos estados posibles del mismo átomo.
- La configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$  corresponde a un elemento alcalinotérreo.

Solución:

a) Verdadera. El llenado de los orbitales de un átomo ha de seguir la regla o principio de mínima energía, por lo que los electrones se van colocando uno a uno en los orbitales del átomo en orden creciente de energía. Este principio es el que se cumple en la configuración propuesta, la de un átomo de un elemento de transición que inicia el llenado del orbital 3d, concretamente el elemento del 4º período grupo 3, el escandio, Sc.

b) Verdadera. Los orbitales np no pueden albergar más de 6 electrones, dos en cada uno de los tres, es decir,  $2p_x^2$ ,  $2p_y^2$  y  $2p_z^2$ , y como la configuración que se propone tiene 7 electrones en los orbitales 2p, es imposible.

c) Falsa. La primera configuración pertenece al estado excitado de un átomo de un elemento cuya configuración electrónica fundamental es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ , mientras que la segunda configuración es imposible por no existir la posibilidad de encontrar en el nivel  $n = 2$ , un orbital correspondiente a un valor del número cuántico orbital  $l = 2$ , pues para el valor de  $n = 2$  solo son válidos para  $l$  los valores 0 y 1.

d) Falsa. La configuración electrónica propuesta es la que corresponde a un átomo del primer elemento de transición, pues en él es en el que comienza a llenarse el orbital 3d, siendo la configuración electrónica del elemento anterior, la misma pero sin el orbital  $3d^1$ , la que corresponde a un elemento alcalinotérreo, el calcio.

**CUESTIÓN 3.- Suponiendo una pila galvánica formada por un electrodo de Ag (s) sumergido en una disolución de  $AgNO_3$  y un electrodo de Pb (s) sumergido en una disolución de  $Pb(NO_3)_2$ , indica:**

- La reacción que tendrá lugar en el ánodo.
- La reacción que tendrá lugar en el cátodo.
- La reacción global.
- El potencial de la pila.

**DATOS:  $E^0 (Ag^+/Ag) = 0,80 V$ ;  $E^0 (Pb^{2+}/Pb) = - 0,13 V$ .**

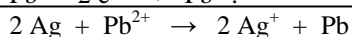
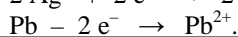
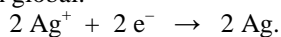
Solución:

En toda pila galvánica, el ánodo corresponde al par con potencial estándar de reducción más negativo o menos positivo, mientras que el cátodo corresponde al par con potencial estándar de reducción más positivo o menos negativo. Luego en la pila que se estudia, el ánodo lo forma la barra de plomo que se sumerge en disolución de  $Pb(NO_3)_2$ , y el cátodo la barra de plata sumergida en disolución de  $AgNO_3$ .

a) En el ánodo tiene lugar la oxidación del plomo metálico para formar el catión plomo 2+:  
 $Pb - 2 e^- \rightarrow Pb^{2+}$ .

b) En el cátodo se produce la reducción del catión  $Ag^+$  a plata metal:  
 $Ag^+ + 1 e^- \rightarrow Ag$ .

c) Como en las reacciones intervienen un número desigual de electrones, se multiplica por 2 la reacción catódica para igualarlos, se suman para eliminarlos y aparece la ecuación correspondiente a la reacción global.



d) El potencial de la pila se obtiene restando al potencial del cátodo el del ánodo, debiendo salir positivo si la reacción propuesta es espontánea. La expresión que se aplica es  $E^{\circ}_{pila} = E^{\circ}_{cátodo} - E^{\circ}_{ánodo} = 0,80 \text{ V} - (-0,13) \text{ V} = 0,93 \text{ V}$ , que por ser positivo indica que la reacción global propuesta es la correcta.

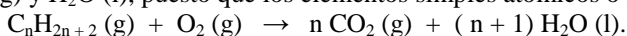
**PROBLEMA 4.- La entalpía de combustión de un hidrocarburo gaseoso  $C_nH_{2n+2}$  es de  $-2220 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Calcula:**

- La fórmula molecular de este hidrocarburo.
- La energía desprendida en la combustión de 50 L de este gas, medidos a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm.
- La masa de  $H_2O(l)$  que se obtendrá en la combustión anterior.

**DATOS:**  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $\Delta H^{\circ}_f (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ :  $CO_2(g) = -393$ ;  $H_2O(l) = -286$ ;  $C_nH_{2n+2}(g) = -106$ ;  $A_r(H) = 1 \text{ u}$ ;  $A_r(O) = 16 \text{ u}$ .

Solución:

a) La ecuación correspondiente a la reacción de combustión del hidrocarburo, ajustada solo para el  $CO_2(g)$  y  $H_2O(l)$ , puesto que los elementos simples atómicos o moleculares tienen entalpía cero es:

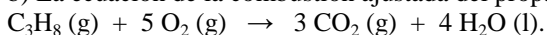


La entalpía de la reacción se obtiene de la expresión  $\Delta H_r^{\circ} = \sum a \cdot \Delta H^{\circ}_f \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H^{\circ}_f \text{ reactivos}$  que desarrollada es  $\Delta H_r^{\circ} = n \cdot \Delta H^{\circ}_f CO_2(g) + (n+1) \cdot \Delta H^{\circ}_f H_2O(l) - \Delta H^{\circ}_f C_nH_{2n+2}(g)$ , y sustituyendo valores y operando, sale para n el valor:

$$\begin{aligned} -2220 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} &= n \cdot (-393) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + (n+1) \cdot (-286) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - (-106) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; \\ -2220 &= -393 \cdot n - 286 \cdot n - 286 + 106 \Rightarrow 679 \cdot n = 106 + 2.220 \Rightarrow n = \frac{2.040}{679} = 3. \end{aligned}$$

La fórmula del compuesto quemado es  $C_3H_8$ , propano.

b) La ecuación de la combustión ajustada del propano es:



Los moles de propano que se queman se obtiene despejándolos de la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo valores y operando:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 50 \text{ L}}{0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 2,046 \text{ moles, al multiplicarlos por la energía de}$$

combustión de un mol,  $-2.220 \text{ kJ}$ , se obtiene la energía que se libera  $-2.220 \text{ kJ} \cdot 2,046 = -4.542,12 \text{ kJ}$ .

c) Según la estequiometría de la ecuación de combustión, por cada mol de propano se produce 4 moles de agua, luego, multiplicando los 2,046 moles de propano por 4 moles de agua se obtienen los moles totales de agua que se forman, y de ellos se determina su masa:

$$2,046 \text{ moles } C_3H_8 \cdot \frac{4 \text{ moles } H_2O}{1 \text{ mol } C_3H_8} \cdot \frac{18 \text{ g } H_2O}{1 \text{ mol } H_2O} = 147,31 \text{ g de } H_2O.$$

**Resultado:** a)  $C_3H_8$ ; b)  $-4.542,12 \text{ kJ}$ ; c)  $147,31 \text{ g } H_2O$ .

## OPCIÓN B

**CUESTIÓN 2.- Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas, justificando en cada caso su respuesta:**

- Si una reacción es endotérmica y se produce un aumento de orden del sistema entonces nunca es espontánea.
- Las reacciones exotérmicas tienen energías de activación negativas.
- Si una reacción es espontánea y S es positivo, necesariamente debe ser exotérmica.
- Una reacción  $A + B \rightarrow C + D$  tiene  $H = -150 \text{ kJ}$  y una energía de activación de  $50 \text{ kJ}$ , por tanto la energía de activación de la reacción inversa es de  $200 \text{ kJ}$ .

Solución:

a) Verdadera. Si la reacción conduce a un orden molecular, ello indica que se ha producido una disminución de la entropía, es decir,  $\Delta S < 0$ , y si además  $\Delta H > 0$  por ser la reacción endotérmica, la reacción nunca será espontánea, pues se cumple que el valor del producto  $-T \cdot (-\Delta S)$  es positivo, y al

sumarlo a otra cantidad positiva,  $\Delta H > 0$ , el resultado es siempre mayor que cero, es decir,  $\Delta H - T \cdot \Delta S > 0$ , y por ser esta desigualdad la variación de la energía libre de Gibbs, el proceso nunca es espontáneo.

b) Falsa. Una reacción exotérmica es la que se produce con un desprendimiento de energía, y se obtiene restando a la energía de activación inversa la directa, y por ser la energía de activación de la reacción inversa mayor que la de la reacción directa. Luego, al pasar de reactivos a productos, con menor contenido energético, se produce el desprendimiento de energía.

c) Falsa. Por ser  $\Delta S > 0$ , el término  $T \cdot \Delta S$  es negativo, y para que la variación de energía libre también sea negativa, sólo basta con que la variación de entalpía sea positiva y de valor menor que el del producto  $T \cdot \Delta S$ .

d) Verdadera. Una reacción exotérmica es aquella que se produce con un desprendimiento de energía, y se obtiene restando a la energía de activación directa la inversa. Luego, si la variación de entalpía es negativa y la energía de activación directa positiva, al obtenerse la entalpía restando a la energía de activación directa la inversa, es fácil deducir que la energía de activación inversa es 200 kJ. En efecto,  $\Delta H = E_{ad} - E_{ai} \Rightarrow -150 = 50 - E_{ai} \Rightarrow E_{ai} = 50 + 150 = 200$ .

**CUESTIÓN 3.- Completa las siguientes reacciones químicas, formula todos los reactivos y productos orgánicos mayoritarios resultantes, nombra los productos e indique en cada caso de qué tipo de reacción se trata.**

- a) 1-penteno + ácido bromhídrico.
- b) 2-butanol en presencia de ácido sulfúrico en caliente.
- c) 1-butanol + ácido metanoico en presencia de ácido sulfúrico.
- d) 2-metil-2-penteno + hidrógeno en presencia de catalizador.

Solución:

- a)  $\text{CH}_2 = \underset{\text{1-penteno}}{\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3} + \text{HBr} \rightarrow \underset{\text{2-bromopentano}}{\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3}$
- b)  $\underset{\text{2-butanol}}{\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Q} \rightarrow \underset{\text{2-buteno}}{\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3} + \text{H}_2\text{O}$
- c)  $\underset{\text{1-butanol}}{\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3} + \underset{\text{ácido fórmico}}{\text{HCOOH}} \rightarrow \underset{\text{formiato de butilo o metanoato de butilo.}}{\text{HCOOCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3}$
- d)  $\underset{\text{2-metil-2-penteno}}{\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3} + \text{H}_2 \text{ (catalizador)} \rightarrow \underset{\text{2-metilpentano.}}{\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3}$

**PROBLEMA 4.- Se hace reaccionar completamente una muestra de dióxido de manganeso con ácido clorhídrico comercial, de una riqueza en peso del 38% y de densidad  $1,18 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$ , obteniéndose cloro gaseoso y  $\text{Mn}^{2+}$ .**

- a) Escribe y ajusta las semirreacciones de oxidación y reducción.
  - b) Escribe la reacción molecular global que tiene lugar.
- a) ¿Cuál es la masa de la muestra de dióxido de manganeso si se obtuvieron 7,3 L de gas cloro, medidos a 1 atm y 20 °C?
  - b) ¿Qué volumen de ácido clorhídrico comercial se consume?

**DATOS**  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{Mn}) = 55 \text{ u}$ .

Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción son:

Semirreacción de oxidación:  $2 \text{Cl}^- - 2 e^- \rightarrow \text{Cl}_2$ ,

Semirreacción de reducción:  $\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$

b) Al ser iguales los electrones intercambiados en las semirreacciones anteriores se suman para eliminarlos y se obtiene la reacción iónica ajustada:

$2 \text{Cl}^- + \text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ , y llevando los coeficientes a la ecuación molecular, teniendo presente que los 4  $\text{H}^+$  corresponden a 4 HCl, se tiene:

$4 \text{HCl} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

c) De los 7,3 L de gas cloro medidos a 1 atm y 20 °C, se obtienen los moles despejándolos de la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo las variables por sus valores y operando:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 7,3 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}} = 0,3 \text{ moles de Cl}_2, \text{ y como la estequiometría de la reacción}$$

indica que un mol de MnO<sub>2</sub> produce un mol de cloro, los moles de la muestra de MnO<sub>2</sub> son 0,3, a los que corresponden la masa  $0,3 \text{ moles MnO}_2 \cdot \frac{87 \text{ g MnO}_2}{1 \text{ mol MnO}_2} = 26,1 \text{ g de MnO}_2$ .

d) La molaridad de 1 L de disolución del ácido HCl es:

$$1,18 \frac{\text{kg disoluc.}}{\text{L disoluc.}} \cdot \frac{1.000 \text{ g disoluc.}}{1 \text{ kg disoluc.}} \cdot \frac{38 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disoluc.}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 12,28 \text{ M.}$$

La estequiometría de la reacción indica que por cada 4 moles de HCl se consumen 1 mol de MnO<sub>2</sub>, y como de MnO<sub>2</sub> se han gastado 0,3 moles, de ácido se han utilizado en la reacción  $0,3 \cdot 4 = 1,2$  moles, que son los que han de estar contenidos en el volumen de la disolución ácida que se utiliza, y que

se obtiene de la definición de molaridad:  $M = \frac{\text{moles}}{V} \Rightarrow V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{1,2 \text{ moles}}{12,28 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,0977 \text{ L} = 97,7$

mL.

**Resultado: c) 26,1 g MnO<sub>2</sub>; d) 97,7 mL.**