

PRUEBA GENERAL

OPCIÓN A

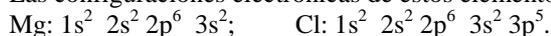
CUESTIÓN 1.- Considerando el elemento alcalinotérreo del tercer período y el segundo elemento del grupo de los halógenos:

- Escribe sus configuraciones electrónicas.
- Escribe los cuatro números cuánticos posibles para el último electrón de cada elemento.
- ¿Qué tipo de enlace corresponde a la unión química de estos elementos entre sí? Razona la respuesta.
- Indica los nombres y símbolos de ambos elementos y escribe la fórmula del compuesto que forman.

Solución:

a) El elemento alcalinotérreo del tercer período es el magnesio, Mg, y el segundo elemento del grupo de los halógenos es el cloro, Cl, que se encuentra situado, también en el tercer período.

Las configuraciones electrónicas de estos elementos son:



b) Para el último electrón del átomo de magnesio, los números cuánticos posibles son: $n = 3$; $l = 0$; $m_l = 0$; $m_s = \pm \frac{1}{2}$; mientras que los números cuánticos posibles del último electrón del átomo de cloro son: $n = 3$; $l = 1$; $m_l = -1, 0, +1$; $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

c) El átomo de magnesio pierde 2 electrones para adquirir la configuración electrónica del gas noble anterior, el neón, transformándose en el catión Mg^{2+} , mientras que dos átomos de cloro aceptan un electrón cada uno para convertirse en dos aniones mononegativos, Cl^- , y la atracción electrostática entre las especies iónicas provoca su unión, dando un compuesto constituido por una red cristalina iónica. Es decir, el enlace entre estos elementos es el iónico.

d) El elemento alcalinotérreo es el magnesio, Mg, y el halógeno el cloro, Cl, siendo la fórmula del compuesto iónico que forman: MgCl_2 .

CUESTIÓN 2.- Teniendo en cuenta los valores de las constantes de acidez de los ácidos fluorhídrico, cianhídrico y etanoico en disolución acuosa, contesta razonadamente a las siguientes cuestiones:

- Ordena los ácidos de menor a mayor acidez en agua.
- A igualdad de concentración inicial de ácido, ¿cuál tiene mayor pH?
- ¿Cuál es la K_b de la base conjugada más débil?
- Escribe la reacción entre el ácido más fuerte y la base conjugada más fuerte.

DATOS: $K_a(\text{HF}) = 10^{-3}$; $K_a(\text{HCN}) = 10^{-10}$; $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$.

Solución:

a) La acidez de una disolución de un ácido es proporcional a la constante de acidez de los ácidos, es decir, mientras mayor sea la constante de acidez de un ácido, mayor es su acidez, y mientras menor sea su valor, menor es su acidez. Luego, conociendo la constante de acidez de los ácidos propuestos, el orden creciente de acidez de sus disoluciones es: $\text{HCN} < \text{CH}_3\text{COOH} < \text{HF}$.

b) El pH es el menos logaritmo de la concentración de iones oxonio, es decir, $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$, y si las disoluciones de los ácidos tienen la misma concentración inicial, la de mayor pH es la de mayor valor de su constante de acidez, pues mientras mayor sea el valor de la constante, mayor será la intensidad de la ionización del ácido, es decir, mayor será la cantidad de iones oxonios en la disolución, mayor su concentración y, por tanto, mayor su pH.

c) La K_b , constante de basicidad, de la base conjugada de un ácido, se obtiene despejándola de la expresión: $K_a \cdot K_b = 10^{-14}$, de donde, despejando K_b , se tiene: $K_b = \frac{10^{-14}}{K_a}$, y de esta expresión se deduce

que la K_b de la base conjugada más débil, la K_b de menor valor es la que corresponde a la base conjugada del ácido más fuerte (el de mayor valor de K_a), el anión fluoruro, F^- .

d) La reacción entre el ácido más fuerte y la base conjugada más fuerte es:



PROBLEMA 2.- Para el proceso $Fe_2O_3 (s) + 2 Al (s) \rightarrow Al_2O_3 (s) + 2 Fe (s)$, calcula:

a) **La entalpía de reacción en condiciones estándar.**

b) **La cantidad de calor que se desprende al reaccionar 16 g de Fe_2O_3 con la cantidad suficiente de Al.**

c) **La masa de óxido de aluminio que se obtiene en el apartado anterior.**

DATOS: $A_r (Fe) = 56 \text{ u}$; $A_r (O) = 16 \text{ u}$; $A_r (Al) = 27 \text{ u}$; $\Delta H_f^\circ (2 Al + 3/2 O_2 \rightarrow Al_2O_3) = -1.662 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ (2 Fe + 3/2 O_2 \rightarrow Fe_2O_3) = -836 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

$$M(Fe_2O_3) = 160 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M(Al_2O_3) = 102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) Teniendo presente que la entalpía de los elementos químicos es cero, la variación de entalpía de la reacción se halla de la expresión:

$$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = \Delta H_f^\circ (Al_2O_3) - \Delta H_f^\circ (Fe_2O_3) \Rightarrow \\ \Rightarrow \Delta H_r^\circ = -1.662 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-836 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -826 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) Si por cada mol de Fe_2O_3 se desprende 826 kJ de energía, multiplicando los 16 g de Fe_2O_3 por el factor de conversión mol-gramo de Fe_2O_3 y por la relación ΔH_r° -mol, se obtiene el valor del calor que se desprende:

$$16 \text{ g } Fe_2O_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } Fe_2O_3}{160 \text{ g } Fe_2O_3} \cdot \frac{-826 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } Fe_2O_3} = -82,6 \text{ kJ}.$$

c) Si un mol de Fe_2O_3 produce un mol de Al_2O_3 , los moles de Fe_2O_3 del apartado anterior son los moles de Al_2O_3 que se obtienen, es decir, $16 \text{ g } Fe_2O_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } Fe_2O_3}{160 \text{ g } Fe_2O_3} = 0,1 \text{ moles de } Fe_2O_3$, que son los

moles de Al_2O_3 que se obtienen, a los que corresponde la masa: $0,1 \text{ moles } Al_2O_3 \cdot \frac{102 \text{ g } Al_2O_3}{1 \text{ mol } Al_2O_3} = 10,2 \text{ g}$ de Al_2O_3 .

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ = -826 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $Q = -82,6 \text{ kJ}$; c) $10,2 \text{ g } Al_2O_3$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 2.- La siguiente descomposición $2 NaHCO_3 (s) \rightleftharpoons Na_2CO_3 (s) + CO_2 (g) + H_2O (g)$ es un proceso endotérmico.

a) **Escribe la expresión para la constante de equilibrio K_p de la reacción indicada.**

b) **Razona cómo afecta al equilibrio un aumento de temperatura.**

c) **Razona cómo afecta a la cantidad de CO_2 desprendido un aumento de la cantidad $NaHCO_3$.**

d) **Justifica cómo afecta al equilibrio la eliminación de CO_2 del medio.**

Solución:

a) Para el equilibrio propuesto (heterogéneo), la constante de equilibrio sólo depende de las especies gaseosas, por lo que $K_p = P (CO_2) \cdot P (H_2O)$.

b) Si se incrementa la temperatura, se suministra calor al sistema, éste reacciona absorbiendo el calor suministrado, por lo que realiza la reacción endotérmica, es decir, el equilibrio se desplaza hacia la derecha. Por depender la constante de equilibrio de la temperatura, su valor también se encuentra afectado al variar la temperatura, produciéndose en este supuesto un aumento de su valor.

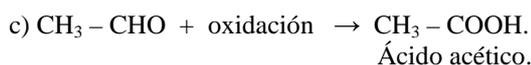
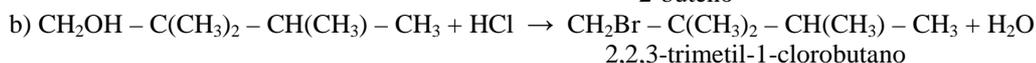
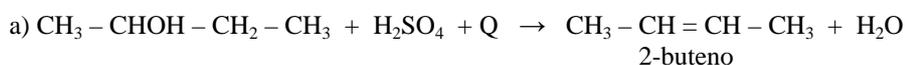
c) La cantidad de sólido no afecta al equilibrio, por lo que la cantidad de CO_2 no sufre variación alguna al incrementar la cantidad de NaHCO_3 .

d) Si se retira CO_2 del medio de reacción, el sistema responde descomponiendo más NaHCO_3 para producir Na_2CO_3 (s), CO_2 (g) y H_2O (g) a fin de reestablecer el equilibrio alterado por la retirada del CO_2 .

CUESTIÓN 3.- Escribe las reacciones y nombre de los productos en los siguientes casos:

- Deshidratación del 2-butanol con ácido sulfúrico caliente.**
- Sustitución del grupo hidroxilo del 2,2,3-trimetil-1-butanol por un átomo de cloro.**
- Oxidación del etanal.**
- Reacción del 2-propanol con ácido etanoico.**

Solución:



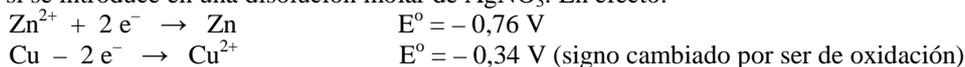
PROBLEMA 2.- En dos recipientes que contienen 100 mL de disolución 1 M de sulfato de cinc y nitrato de plata, respectivamente, se introducen electrodos de cobre metálico. Sabiendo que solo en uno de ellos se produce reacción:

- Calcula los potenciales estándar de las dos posibles reacciones y justifica cuál se produce de forma espontánea. Para el proceso espontáneo, indica la especie que se oxida y la que se reduce.**
- Calcula qué masa de cobre ha reaccionado en el proceso espontáneo cuando se consume totalmente el otro reactivo.**

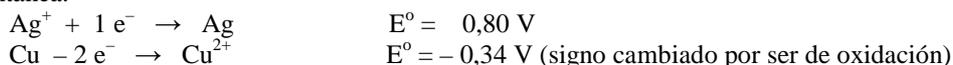
DATOS: $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $A_r (\text{Cu}) = 63,5 \text{ u}$.

Solución:

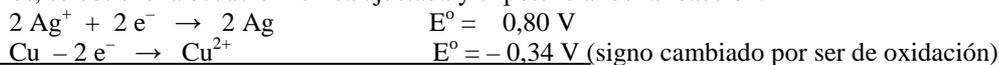
a) Conocidos los potenciales estándar de reducción de los pares redox que intervienen en los procesos, se deduce que la forma oxidada del par de mayor potencial positivo posee un carácter oxidante fuerte, reduciéndose a metal mientras oxida a otro metal; mientras que la forma reducida del par más negativo tiene un fuerte carácter reductor, oxidándose a catión mientras reduce a otro catión a metal. Luego, la barra de cobre nunca puede ser oxidada si se introduce en una disolución 1 M de ZnSO_4 , y si es oxidada si se introduce en una disolución molar de AgNO_3 . En efecto:



$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \quad E^\circ = -1,10 \text{ V}$, que por ser negativo indica que la reacción no es espontánea.

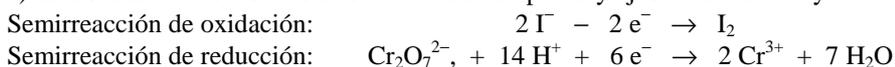


Multiplicando la primera semirreacción por 2 para igualar los electrones y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la ecuación iónica ajustada y el potencial de la reacción:

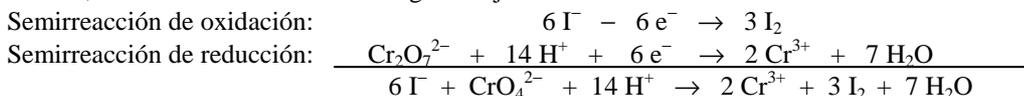


$2 \text{Ag}^+ + \text{Cu} \rightarrow 2 \text{Ag} + \text{Cu}^{2+} \quad E^\circ = 0,46 \text{ V}$, que por ser positivo indica que la reacción es espontánea.

a) Las semirreacciones de oxido-reducción completas y ajustadas atómica y eléctricamente son:



b) Multiplicando la primera por 3 para igualar los electrones cedidos y ganados, y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la reacción iónica global ajustada.



La especie oxidante es la que provoca la oxidación de otra, en este supuesto es dicromato de potasio, y la especie reductora es la que provoca la reducción de otra, siéndolo en este supuesto el yoduro de sodio.

c) Llevando los coeficientes de la reacción iónica ajustada a la reacción molecular, sabiendo que los 14 protones indican que hay 7 moléculas de H_2SO_4 , completando y ajustando el compuesto que falta, queda la reacción molecular ajustada:



d) Una especie química oxida a otra cuando el potencial de reducción estándar de su par es más positivo o menos positivo que el de la otra especie. Como el potencial estándar del par $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ es menos positivo que el del par Cl_2/Cl^- , resulta imposible que el dicromato de potasio pueda oxidar al cloruro de sodio.

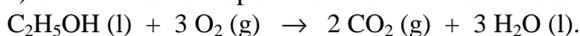
PROBLEMA 1.- El etanol se utiliza como alternativa a la gasolina en algunos motores de vehículos.

- a) Escribe la reacción ajustada de la combustión del etanol para dar dióxido de carbono y agua, y calcula la energía liberada cuando se quema una cantidad de etanol suficiente para producir 100 L de CO_2 , medido a 1 atm y 25 °C.
 b) Calcula la energía necesaria para romper todos los enlaces de una molécula de etanol, expresando el resultado en eV.

DATOS: $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta H_{\text{C-C}} = 347 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{C-O}} = 351 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{C-H}} = 414 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{O-H}} = 460 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{etanol (l)}] = -277,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{agua (l)}] = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{dióxido de carbono (g)}] = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

a) La ecuación correspondiente a la reacción de combustión del etanol es:



El valor de la entalpía de la reacción se obtiene de la expresión:

$$\Delta H_c^\circ = \sum n \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum m \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = 2 \cdot (-393,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 3 \cdot (-285,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-277,6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1366,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

De la ecuación de estado de los gases ideales se despejan los moles, se sustituyen las variables conocidas por sus valores y se opera, obteniéndose para los moles el valor:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 100 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 4,1 \text{ moles de CO}_2,$$

De la estequiometría de la ecuación se deduce que un mol de etanol reacciona con 3 moles de oxígeno para producir 2 moles de dióxido de carbono y 3 moles de agua, desprendiendo en la combustión 1.366,8 kJ de energía calorífica. Luego, multiplicando los 4,1 moles de CO_2 por la relación molar $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{CO}_2$ (1 a 2) y por la relación $\Delta H_c^\circ-\text{mol C}_2\text{H}_5\text{O}$ se tiene la energía liberada para producir el volumen de CO_2 propuesto:

$$4,1 \text{ moles CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}{2 \text{ moles CO}_2} \cdot \frac{-1.366,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = -2.740,44 \text{ kJ}.$$

b) Considerando un mol de etanol, la ruptura de todos sus enlaces requiere la suma de todas las energías necesarias para romper cada uno de los distintos tipos de enlaces. Luego:

$\Delta H_{\text{rotos}} = 5 \cdot \Delta H_{\text{C-H}} + \Delta H_{\text{C-C}} + \Delta H_{\text{C-O}} + \Delta H_{\text{O-H}} = (5 \cdot 414 + 347 + 351 + 460) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.228 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,
 y como un mol de etanol contiene el número de Avogadro de moléculas, multiplicando la energía por mol a energía por molécula y transformando el valor kJ a eV, se tiene:

$$3.228 \frac{\cancel{\text{kJ}}}{\cancel{\text{mol}}} \cdot \frac{1 \cancel{\text{mol}}}{6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}} \cdot \frac{1.000 \cancel{\text{J}}}{1 \cancel{\text{kJ}}} \cdot \frac{1 \text{ eV}}{1,6 \cdot 10^{-9} \cancel{\text{J}}} = 3,349 \cdot 10^{-9} \text{ eV} \cdot \text{molécula}^{-1}.$$

Resultado: a) – 2.740, 44 kJ; b) 3,349 · 10⁻⁹ eV.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Considerando los elementos Na, Mg, Si y Cl:

- Indica los números cuánticos del electrón más externo del Na.
- Ordena los elementos por orden creciente de su radio atómico y justifica la respuesta.
- Ordena los elementos por orden creciente de su primer potencial de ionización y justifica la respuesta.
- Escribe la configuración electrónica de las especies Na⁺, Mg²⁺, Si y Cl⁻.

Solución:

a) El Na, metal alcalino posee un solo electrón en su capa de valencia, 3s¹, siendo los números cuánticos de dicho electrón: **n = 3; l = 0; m_l = 0; m_s = 1/2.**

b) Radio atómico es la mitad de la distancia entre los núcleos de dos átomos del mismo elemento enlazados entre sí. Es una propiedad periódica que disminuye al avanzar en un período desde la izquierda a derecha. Se debe a que al ir aumentando el número atómico y situarse el electrón que se gana en el mismo nivel energético, al crecer la carga nuclear, la fuerza atractiva núcleo electrón se va haciendo más intensa y el átomo se contrae, lo que origina una disminución del radio. Por encontrarse los elementos propuestos en el mismo período, el tercero, el orden creciente del radio atómico es: r (Cl) < r (Si) < r (Mg) < r (Na).

c) Potencial de ionización es la energía que hay que suministrar a un átomo neutro, gaseoso y en su estado electrónico fundamental, para arrancarle un electrón de su capa de valencia y transformarlo en un ión monopositivo, también gaseoso y en su estado electrónico fundamental.

Es una propiedad periódica que aumenta de valor al aumentar el número atómico, es decir, al ir de izquierda a derecha en un mismo período, pues al aumentar la carga nuclear y situarse el electrón que se gana en el mismo nivel energético, la fuerza atractiva núcleo-último electrón se va haciendo cada vez mayor, necesiándose aplicar cada vez más energía para arrancar dicho electrón. El orden creciente del primer potencial de ionización de los elementos propuestos, que se encuentra ubicados en el período 3º, es: E.I. (Na) < E.I. (Mg) < E.I. (Si) < E.I. (Cl).

d) La configuración electrónica de los iones positivos, respecto de la del átomo neutro, tiene tantos electrones menos en la corteza como indica el valor de la carga, mientras que la configuración electrónica de los iones negativos, respecto de la del átomo neutro, tienen tantos electrones demás como indica el valor de su carga. De lo expuesto se deduce que la configuración electrónica de las especies que se proponen es: Na⁺: 1s² 2s² 2p⁶; Mg²⁺: 1s² 2s² 2p⁶; Si: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p²; Cl⁻: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶.

CUESTIÓN 2.- La síntesis del amoníaco según la reacción en fase gaseosa $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$, es un buen ejemplo para diferenciar factores cinéticos y termodinámicos.

- Escribe la expresión para calcular la entalpía de esta reacción en función de las entalpías de formación y justifica que dicha reacción es exotérmica.
- Justifica, desde el punto de vista termodinámico, que dicha reacción está favorecida a bajas temperaturas.
- Justifica, desde el punto de vista cinético, que dicha reacción está favorecida a altas temperaturas.
- Escribe la expresión de K_p en función de la presión total.

DATOS: $\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) < 0$.

Solución:

a) $\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}$, y por ser 0 la entalpía de formación de los elementos simples, como el N_2 y el H_2 , la entalpía de la reacción es la entalpía de formación del NH_3 , de donde se deduce, que por ser la entalpía de formación del amoníaco negativa, $\Delta H_f^\circ (NH_3) < 0$, la entalpía de la reacción también lo es, por lo que la reacción es exotérmica.

b) Por ser la reacción exotérmica, desprende calor, si se aumenta la temperatura (se comunica calor al sistema), el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consume el calor aportado, es decir, se realiza, preferentemente la reacción endotérmica, la de descomposición del amoníaco, mientras que si se disminuye la temperatura (se retira calor del sistema), el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se realiza la reacción exotérmica, la de síntesis, lo que pone de manifiesto que la disminución de temperatura favorece la reacción propuesta.

c) La velocidad de reacción es directamente proporcional a la constante de velocidad k , y dicha constante varía con la temperatura según indica la expresión de Arrhenius $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$, y se comprueba, que si se aumenta la temperatura, el exponente $\frac{-E_a}{R \cdot T}$ aumenta, lo que indica que la potencia $e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$ también aumenta y por consiguiente k también se incrementa con la temperatura, lo que pone de manifiesto que la velocidad de la reacción aumenta con la temperatura.

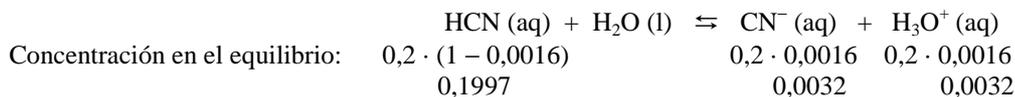
d) La expresión de K_p en función de la presión total exige la introducción de las fracciones molares de cada uno de los gases. La expresión es: $K_p = \frac{\chi_{NH_3}^2 \cdot P_t^2}{\chi_{N_2} \cdot P_t \cdot \chi_{H_2}^3 \cdot P_t^3}$.

**PROBLEMA 2.- Una disolución acuosa 0,2 M de ácido cianhídrico, HCN, está ionizada un 0,16 %.
Calcula:**

- a) La constante de acidez.
- b) El pH y la concentración de OH^- en la disolución.

Solución:

a) Las concentraciones en el equilibrio de las especies que lo forman son:



Sustituyendo estas concentraciones en la constante ácida, K_a , del ácido y operando sale para K_a

el valor: $K_a = \frac{[CN^-] \cdot [H_3O^+]}{[HCN]} = \frac{0,0032 \cdot 0,0032}{0,1997} = 5,13 \cdot 10^{-5}$.

b) El pH de la disolución es el menos logaritmo de la concentración de iones oxonios, H_3O^+ , y su valor es: $pH = -\log [H_3O^+] = -\log 0,0032 = 2,495$.

De la relación existente entre las concentraciones de los iones oxonios e hidróxidos, se determina

el desconocido: $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \Rightarrow [OH^-] = \frac{10^{-14}}{3,2 \cdot 10^{-3}} = 3,13 \cdot 10^{-12} M$.

Resultado: a) $K_a = 5,13 \cdot 10^{-5}$; b) $pH = 2,495$; $[OH^-] = 3,13 \cdot 10^{-12} M$.