

UNIVERSIDADES DE ASTURIAS / P.A.U. – LOGSE – JULIO 2015 / ENUNCIADOS  
OPCIÓN A

GENERAL

**CUESTIÓN 1.-** Las entalpías estándar de combustión del C(grafito) y del CO(g) son  $-393,5$  y  $-283$   $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , respectivamente. La entalpía estándar de la reacción:  $\text{CO(g)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{COCl}_2(\text{g})$  es  $\Delta H^\circ_r = -108$   $\text{kJ/mol}$  de  $\text{COCl}_2$ .

- Calcula la entalpía estándar de formación del  $\text{COCl}_2(\text{g})$ .
- Si desea favorecer la formación de  $\text{COCl}_2(\text{g})$ , a partir de  $\text{CO(g)}$  y  $\text{Cl}_2(\text{g})$ , utilizaría temperaturas ¿altas o bajas? Justifica la respuesta

**PROBLEMA 1.-** A  $523$  K la constante de equilibrio para la reacción:  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  tiene el valor  $K_c = 3,8 \cdot 10^{-2}$ . En un recipiente de  $2,5$  L, en el que previamente se ha realizado el vacío, se introducen  $0,50$  moles de  $\text{PCl}_5(\text{g})$ ,  $0,25$  moles de  $\text{PCl}_3(\text{g})$  y  $0,25$  moles de  $\text{Cl}_2(\text{g})$ . La mezcla gaseosa se calienta a la temperatura de  $523$  K.

- Indica el sentido en que debe evolucionar el sistema para alcanzar el equilibrio.
- Calcula el número de moles de cada gas en la mezcla una vez alcanzado el equilibrio a  $523$  K.

**Resultado: a) Izquierda; b)  $\text{PCl}_5 = 0,5425$  moles;  $\text{PCl}_3 = 0,21$  moles;  $\text{Cl}_2 = 0,21$  moles.**

**CUESTIÓN 2.-** En un tubo de ensayo se colocan unos cristales de  $\text{I}_2(\text{s})$  y se añaden  $5$  mL de agua ¿Qué observará? Justifique la observación realizada. A continuación se añaden, en el mismo tubo,  $5$  mL de un disolvente orgánico no polar, se agita la mezcla y se deja reposar hasta que se separen dos fases. Indique y justifique la coloración que presenta cada una de las fases.

**CUESTIÓN 3.-** a). Escribe las configuraciones electrónicas de los elementos X ( $Z = 17$ ) e Y ( $Z = 35$ ). Indica el grupo y período de la tabla periódica al que pertenece cada uno de los elementos. A partir de su posición en la tabla periódica, indica, de forma razonada, el elemento que presentará el valor más elevado de la primera energía de ionización.

b) Indica, razonando la respuesta, el carácter ácido, básico o neutro de una disolución acuosa de nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ ).

**CUESTIÓN 4.-** a) Una disolución acuosa ácida contiene las siguientes concentraciones:  $[\text{MnO}_4^-] = 1$  M;  $[\text{Cl}^-] = 1$  M. Escribe las semirreacciones ajustadas de oxidación y de reducción que tienen lugar en la disolución.

DATOS:  $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,51$  V;  $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,358$  V.

b) Escribe las fórmulas semidesarrolladas y nombre los isómeros geométricos del 2,3-dicloro-2-penteno.

OPCIÓN B

**PROBLEMA 1.-** Se prepara una disolución acuosa por mezcla de  $500$  mL de disolución acuosa de  $\text{HNO}_3$ , que contiene un  $0,3\%$  en masa de  $\text{HNO}_3$  y una densidad de  $1,1$   $\text{g cm}^{-3}$ , con  $150$  mL de una disolución acuosa de  $\text{HI}$   $0,01$  M y con  $150$  mL de agua. Calcula el pH de la disolución resultante. Supón que los volúmenes son aditivos.

DATOS:  $A_r(\text{N}) = 14$  u;  $A_r(\text{O}) = 16$  u;  $A_r(\text{H}) = 1$  u.

**Resultado: pH = 1,46.**

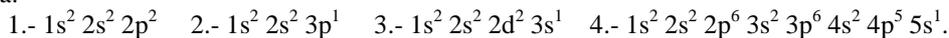
**CUESTIÓN 1.-** La pila que se basa en la reacción química:  $\text{Fe(s)} + 2 \text{Ag}^+(\text{ac}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{Ag(s)}$  tiene un potencial estándar  $E^\circ(\text{pila}) = +1,24$  V.

- Escribe las semirreacciones de oxidación y de reducción que se producen en la pila y calcula el valor del potencial estándar de reducción del par ( $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ ).
- Dibuja un esquema de la pila, indicando el ánodo, el cátodo y el sentido en el que fluyen los electrones.

DATO:  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44$  V.

**CUESTIÓN 2.-** En el laboratorio se dispone del dispositivo experimental necesario para determinar calores de reacción a presión constante. Describe el procedimiento a seguir para determinar el calor de la reacción ácido-base entre el hidróxido de sodio y el ácido clorhídrico.

**CUESTIÓN 3.-** a) De las configuraciones electrónicas que se dan a continuación, indica las que corresponden a átomos en su estado fundamental, en estado excitado y las que son imposibles. Justifica la respuesta.



b) Los valores de las energías de red para los compuestos KF(s) y CaO(s) son  $-826$  y  $-3.414$   $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , respectivamente. Suponiendo que ambos compuestos presentan el mismo tipo de estructura cristalina, explica las diferencias observadas entre los valores de las energías de red de los dos compuestos.

DATOS:  $d(\text{Ca-O}) = 240$  pm;  $d(\text{K-F}) = 271$  pm.

**CUESTIÓN 4.-** a) Considera la reacción en equilibrio:  $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{NO}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . Explica cómo afecta al rendimiento de NO (g) en el equilibrio una disminución del volumen del recipiente en el que ocurre la reacción a temperatura constante.

b) Completa la siguiente reacción y nombra el producto, o productos, que se obtienen:



### OPCIÓN A

#### ESPECIFICA

**CUESTIÓN 1.-** Se construye una pila voltaica con los siguientes electrodos:

· Electrodo estándar  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  en medio ácido clorhídrico. Las disoluciones del electrodo son de permanganato de potasio,  $\text{KMnO}_4$ , y de cloruro de manganeso (II),  $\text{MnCl}_2$ .

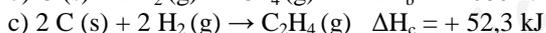
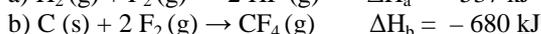
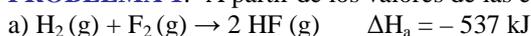
· Electrodo estándar de  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ . La disolución del electrodo es de cloruro de potasio, KCl.

a) Escribe la ecuación química ajustada, en forma molecular, de la reacción química que tiene lugar durante el funcionamiento de la pila.

b) Indica el electrodo que actuará como ánodo y el que actuará como cátodo. Calcula el potencial estándar de la pila. Justifica la respuesta.

DATOS:  $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,51$  V.  $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,359$  V.

**PROBLEMA 1.-** A partir de los valores de las entalpías de reacción:



a) Calcula la entalpía de la reacción de etileno,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ , con flúor,  $\text{F}_2(\text{g})$ , para formar tetrafluoruro de carbono,  $\text{CF}_4(\text{g})$ , y fluoruro de hidrógeno,  $\text{HF}(\text{g})$ .

b) Calcula el calor desprendido en la reacción de 2 g de  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$  con 12 g de  $\text{F}_2(\text{g})$ , a presión constante.

DATOS:  $A_r(\text{C}) = 12$  u;  $A_r(\text{H}) = 1$  u;  $A_r(\text{F}) = 19$  u.

**Resultado: a)  $\Delta H_r = -2.486,3$  kJ; b)  $-130,95$  kJ.**

**CUESTIÓN 2.-** En un tubo de ensayo se vierten 5 mL de una disolución acuosa de carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y a continuación se añade, gota a gota, una disolución acuosa de cloruro de bario, ( $\text{BaCl}_2$ ), hasta la formación de un precipitado claramente visible. Escribe la fórmula química del compuesto que precipita. Indique el reactivo que utilizaría para disolver el precipitado formado. Justifique la respuesta.

**CUESTIÓN 3.-** a) Los elementos X e Y ocupan las posiciones de la tabla periódica que se indican a continuación: X período = 4, grupo = 17; Y período = 4, grupo = 1.

a) 1.-Escribe las configuraciones electrónicas de los átomos de los dos elementos en estado fundamental.

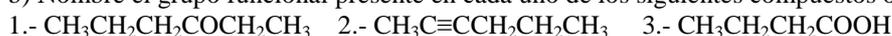
b) 2.- Indica el carácter, iónico o covalente, del enlace presente en el compuesto formado por los dos elementos. Justifique la respuesta.

b) El  $\text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{H}_2\text{S}$  son dos compuestos moleculares que presentan geometría molecular angular. Indica el compuesto que presenta el valor más elevado del punto normal de ebullición. Justifica la respuesta.

Valores de electronegatividades:  $\chi(\text{O}) = 3,5$ ;  $\chi(\text{S}) = 2,5$ ;  $\chi(\text{H}) = 2,1$ .

**CUESTIÓN 4.-** a) Indica, de forma razonada, el carácter ácido, básico o neutro de la disolución acuosa resultante de la neutralización exacta de una disolución acuosa de hidróxido de potasio, KOH, con una disolución acuosa de ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

b) Nombre el grupo funcional presente en cada uno de los siguientes compuestos orgánicos:



## OPCIÓN B

**PROBLEMA 1.-** Se añaden 50 mL de disolución acuosa de hidróxido de sodio, NaOH, de pH = 12, a 30 mL de disolución acuosa de ácido clorhídrico, HCl (ac), de pH = 1,5. Calcula el pH de la disolución resultante. Supón que los volúmenes son aditivos.

**Resultado: pH = 10,796.**

**PROBLEMA 2.-** En el proceso de fabricación del ácido sulfúrico es importante el equilibrio que se establece en la reacción del SO<sub>2</sub> (g) con el O<sub>2</sub> (g) para formar SO<sub>3</sub> (g). En un recipiente de 2 L, en el que previamente se ha realizado el vacío, se introducen 0,15 moles de SO<sub>2</sub> (g) y 0,15 moles de O<sub>2</sub> (g). La mezcla se calienta hasta 900 K. Cuando se alcanza el equilibrio, se han formado 0,092 moles de SO<sub>3</sub> (g). Calcula el valor de K<sub>p</sub> para el equilibrio a 900 K.

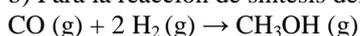
DATO: R = 0,082 atm · L · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>.

**Resultado: 0,497.**

**CUESTIÓN 1.-** En dos tubos de ensayo se colocan unos cristales de I<sub>2</sub>(s). En el tubo 1 se añaden 5 mL de agua y en el tubo 2 se añaden 5 mL de un disolvente orgánico no polar. Indica y justifica las observaciones realizadas en cada uno de los tubos de ensayo.

**CUESTIÓN 2.-** a) Para el subnivel electrónico caracterizado por los valores de los números cuánticos n = 4 y l = 2, indica: 1.- la notación del subnivel; 2.- los valores posibles de m<sub>l</sub>; 3.- el número de orbitales en el subnivel; 4.- el número máximo de electrones en el subnivel. Justifica todas las respuestas.

b) Para la reacción de síntesis del metanol a 25 °C:



$\Delta G_r^\circ = -24,8 \text{ kJ}$  y  $\Delta S_r^\circ = -219,3 \text{ J K}^{-1}$ . Calcula el valor de  $\Delta H_r^\circ$  e indica si la reacción es endotérmica o exotérmica. Justifica la respuesta.

**CUESTIÓN 3.-** a) Completa y ajusta, por el método del ión-electrón, la siguiente ecuación química:  $\text{KMnO}_4 \text{(ac)} + \text{KI (ac)} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{(ac)} \rightarrow \text{MnSO}_4 \text{(ac)} + \text{I}_2 \text{(s)}$ .

b) Escribe las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes compuestos:

1.- 2-cloro-4-metil-octano; 2.- 2,6-dimetil-2-hepteno; 3.- Dipropil éter; 4.- 3-pentanona.

OPCIÓN A

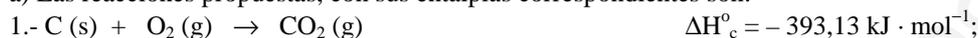
GENERAL

**CUESTIÓN 1.-** Las entalpías estándar de combustión del C(grafito) y del CO(g) son  $-393,5$  y  $-283$   $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , respectivamente. La entalpía estándar de la reacción:  $\text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow \text{COCl}_2\text{(g)}$  es  $\Delta H_r^\circ = -108$   $\text{kJ/mol}$  de  $\text{COCl}_2$ .

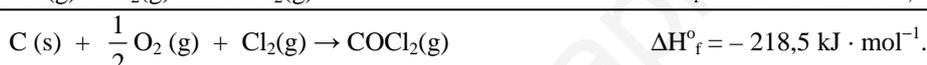
- Calcula la entalpía estándar de formación del  $\text{COCl}_2\text{(g)}$ .
- Si desea favorecer la formación de  $\text{COCl}_2\text{(g)}$ , a partir de  $\text{CO(g)}$  y  $\text{Cl}_2\text{(g)}$ , utilizaría temperaturas ¿altas o bajas? Justifica la respuesta

Solución:

a) Las reacciones propuestas, con sus entalpías correspondientes son:



Invirtiendo la reacción 2, cambiando el signo a su entalpía, y sumándolas, ley de Hess, se obtiene la entalpía estándar de la reacción que se pide:



b) La reacción de formación del  $\text{COCl}_2\text{(g)}$  se produce con incremento del desorden molecular, por lo que disminuye su variación de entropía, es decir,  $\Delta S < 0$ . Como además su variación entálpica es también negativa,  $\Delta H < 0$ , para que la reacción sea espontánea ha de ser negativa la variación de energía libre de Gibbs, es decir,  $\Delta G = \Delta H - T \cdot (-\Delta S) < 0$ , y eso solo se cumple cuando  $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$ , es decir, cuando el valor absoluto de la entalpía es superior al valor absoluto de la temperatura por la entropía y esto se cumple a temperaturas bajas.

**PROBLEMA 1.-** A  $523$  K la constante de equilibrio para la reacción:  $\text{PCl}_5\text{(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_3\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$  tiene el valor  $K_c = 3,8 \cdot 10^{-2}$ . En un recipiente de  $2,5$  L, en el que previamente se ha realizado el vacío, se introducen  $0,50$  moles de  $\text{PCl}_5\text{(g)}$ ,  $0,25$  moles de  $\text{PCl}_3\text{(g)}$  y  $0,25$  moles de  $\text{Cl}_2\text{(g)}$ . La mezcla gaseosa se calienta a la temperatura de  $523$  K.

- Indica el sentido en que debe evolucionar el sistema para alcanzar el equilibrio.
- Calcula el número de moles de cada gas en la mezcla una vez alcanzado el equilibrio a  $523$  K.

Solución:

a) La concentración de las distintas especies en el reactor es:

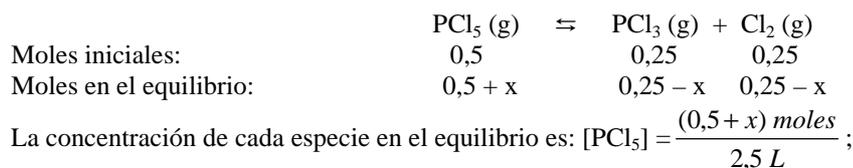
$$[\text{PCl}_5] = \frac{0,5 \text{ moles}}{2,5 \text{ L}} = 0,2 \text{ M}; \quad [\text{PCl}_3] = \frac{0,25 \text{ moles}}{2,5 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}; \quad [\text{Cl}_2] = \frac{0,25 \text{ moles}}{2,5 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}.$$

Para saber si el sistema se encuentra o no en equilibrio, se determina el valor del cociente de reacción y se compara con el valor de la constante de equilibrio  $K_c$ . Llevando estos valores a la expresión

$$\text{del cociente de reacción se tiene: } Q_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{0,1 \cdot 0,1}{0,2} = 0,05.$$

Al ser  $Q_c > K_c$ , ello indica que el sistema no se encuentra en equilibrio, y para alcanzarlo,  $Q_c$  ha de disminuir su valor haciendo crecer el denominador y disminuyendo el numerador, lo que pone de manifiesto que, en efecto, hay un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda.

b) Siendo  $x$  los moles de  $\text{PCl}_3$  y de  $\text{Cl}_2$  que reaccionan, los moles iniciales y en el equilibrio de cada especie son:



$$[\text{PCl}_3] = \frac{(0,25-x) \text{ moles}}{2,5 \text{ L}}; \quad [\text{Cl}_2] = \frac{(0,25-x) \text{ moles}}{2,5 \text{ L}}, \text{ que llevadas a la constante de equilibrio,}$$

operando y resolviendfo la ecuación de segundo grado que aparece, se tiene para x el valor:

$$K_c = \frac{\frac{(0,25-x)^2}{2,5^2}}{\frac{(0,5+x)}{2,5}} = \frac{(0,25-x)^2}{2,5 \cdot (0,5+x)} \Rightarrow x^2 - 0,405 \cdot x + 0,015 = 0, \text{ que al resolverla da la solución } x = 0,0425$$

moles, siendo los moles de cada especie en el equilibrio:

$$\text{PCl}_5 = 0,5425 \text{ moles}; \quad \text{PCl}_3 = 0,21 \text{ moles}; \quad \text{Cl}_2 = 0,21 \text{ moles.}$$

**Resultado:** a) Izquierda; b)  $\text{PCl}_5 = 0,5425$  moles;  $\text{PCl}_3 = 0,21$  moles;  $\text{Cl}_2 = 0,21$  moles.

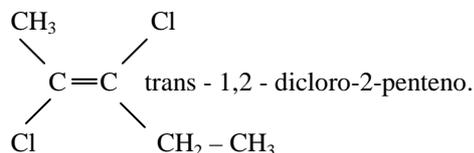
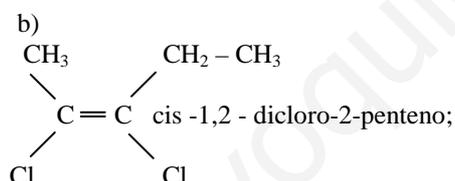
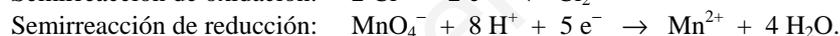
**CUESTIÓN 4.-** a) Una disolución acuosa ácida contiene las siguientes concentraciones:  $[\text{MnO}_4^-] = 1 \text{ M}$ ;  $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$ . Escribe las semirreacciones ajustadas de oxidación y de reducción que tienen lugar en la disolución.

**DATOS:**  $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,51 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,358 \text{ V}$ .

b) Escribe las fórmulas semidesarrolladas y nombre los isómeros geométricos del 2,3-dicloro-2-penteno.

Solución:

a) Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:



### OPCIÓN B

**PROBLEMA 1.-** Se prepara una disolución acuosa por mezcla de 500 mL de disolución acuosa de  $\text{HNO}_3$ , que contiene un 0,3% en masa de  $\text{HNO}_3$  y una densidad de  $1,1 \text{ g cm}^{-3}$ , con 150 mL de una disolución acuosa de HI 0,01 M y con 150 mL de agua. Calcula el pH de la disolución resultante. Supón que los volúmenes son aditivos.

**DATOS:**  $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$ .

Solución:

La disolución de partida de  $\text{HNO}_3$  tiene una concentración molar:

$$1,1 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{0,3 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3} = 0,052 \text{ M.}$$

Al ser los dos ácidos fuertes se encuentran totalmente ionizados tanto en sus disoluciones como en la disolución mezcla, por lo que, determinando los moles de cada ácido en su disolución, la suma total de ellos es el número de moles de iones oxonios  $\text{H}_3\text{O}^+$  en la disolución mezcla, y su concentración es la que proporciona el pH de la disolución.

$$\text{Moles de HNO}_3: n = M \cdot V = 0,052 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,5 \text{ L} = 0,026 \text{ moles;}$$

$$\text{Moles de HI: } n = M \cdot V = 0,01 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,15 \text{ L} = 0,0015 \text{ moles.}$$

Los moles totales de iones oxonios es:  $n_t(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,0275$  moles, que se encuentran disueltos en un volumen total de  $500 + 150 + 150 = 800$  mL de disolución, siendo su concentración molar:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{0,0275 \text{ moles}}{0,8 \text{ L}} = 0,0344 \text{ M} \text{ y el pH de la disolución: } \text{pH} = -\log 0,0344 = 1,46.$$

**Resultado: pH = 1,46.**

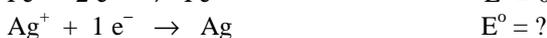
**CUESTIÓN 1.-** La pila que se basa en la reacción química:  $\text{Fe(s)} + 2 \text{Ag}^+(\text{ac}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{Ag(s)}$  tiene un potencial estándar  $E^\circ(\text{pila}) = +1,24 \text{ V}$ .

- Escribe las semirreacciones de oxidación y de reducción que se producen en la pila y calcula el valor del potencial estándar de reducción del par  $(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ .
- Dibuja un esquema de la pila, indicando el ánodo, el cátodo y el sentido en el que fluyen los electrones.

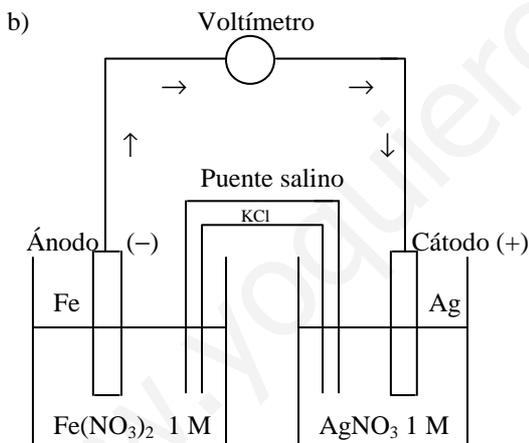
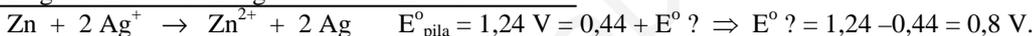
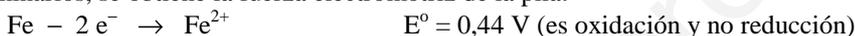
**DATO:**  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ .

Solución:

a) Para calcular la fuerza electromotriz de la pila se establecen las semirreacciones de oxidación-reducción que tiene lugar, con sus potenciales de reducción y cambiando el signo del potencial estándar de la semirreacción de oxidación:



Multiplicando la semirreacción por 2 para igualar los electrones intercambiados y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la fuerza electromotriz de la pila:



**CUESTIÓN 3.-** a) De las configuraciones electrónicas que se dan a continuación, indica las que corresponden a átomos en su estado fundamental, en estado excitado y las que son imposibles. Justifica la respuesta.



b) Los valores de las energías de red para los compuestos  $\text{KF(s)}$  y  $\text{CaO(s)}$  son  $-826$  y  $-3.414 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , respectivamente. Suponiendo que ambos compuestos presentan el mismo tipo de estructura cristalina, explica las diferencias observadas entre los valores de las energías de red de los dos compuestos.

**DATOS:**  $d(\text{Ca-O}) = 240 \text{ pm}$ ;  $d(\text{K-F}) = 271 \text{ pm}$ .

Solución:

a) Las configuraciones electrónicas en su estado fundamental, la de menor energía, se construye colocando los electrones uno a uno en los orbitales del átomo en orden creciente de energía. Si esto no se cumple, junto al principio de exclusión de Pauli y la regla de máxima multiplicidad de Hund, es imposible

que la configuración se encuentre en su estado fundamental, aunque puede encontrarse en estado excitado.

La configuración 1.- coloca los electrones en orden creciente de energía, lo que indica que corresponde a un átomo en estado fundamental.

La 2.- sitúa un electrón en un orbital de contenido energético superior al que le corresponde, 3p en lugar del 2p, lo que indica que es una configuración electrónica en estado excitado.

En la configuración electrónica 3.- aparece en el nivel energético correspondiente al número cuántico principal  $n = 2$ , un orbital 2d que no corresponde, lo que significa que la configuración que se propone es imposible.

Lo mismo que en el apartado anterior ocurre a la configuración 4.- En ella no aparece en el nivel energético correspondiente al número cuántico principal  $n = 3$ , el orbital atómico 3d en el que se ubican los electrones después de completarse el 4s, lo que pone de manifiesto que es también una configuración imposible.

b) Los compuestos KF (s) y CaO (s) son iónicos y en su formación se desprende la energía de red o reticular, que es función directa de las cargas de los iones e inversa de la distancia entre los núcleos de los iones catión y anión. Como los iones  $K^+$  y  $F^-$  tienen menor carga y un mayor radio iónico  $d = 271$  pm que los iones  $Ca^{2+}$  y  $O^{2-}$   $d = 240$  pm, la energía de red es menor, en valor absoluto, en el sólido iónico KF que en el CaO.

### OPCIÓN A

#### ESPECIFICA

**PROBLEMA 1.- A partir de los valores de las entalpías de reacción:**



a) **Calcula la entalpía de la reacción de etileno,  $C_2H_4(g)$ , con flúor,  $F_2(g)$ , para formar tetrafluoruro de carbono,  $CF_4(g)$ , y fluoruro de hidrógeno,  $HF(g)$ .**

b) **Calcula el calor desprendido en la reacción de 2 g de  $C_2H_4(g)$  con 12 g de  $F_2(g)$ , a presión constante.**

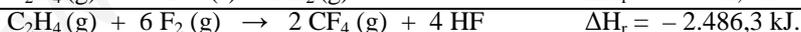
**DATOS:  $A_r(C) = 12 \text{ u}$ ;  $A_r(H) = 1 \text{ u}$ ;  $A_r(F) = 19 \text{ u}$ .**

Solución:

a) Las reacciones propuestas, con sus entalpías correspondientes son:



Invirtiéndose la ecuación c), cambiando el signo a su entalpía de reacción, multiplicando la a) y b) por 2, incluida sus entalpías de reacción, y sumándolas se obtiene la reacción que se pide con su entalpía de reacción:



b) Los moles de  $C_2H_4(g)$  que se hacen reaccionar con 12 g de  $F_2(g)$  son:

$$\text{moles } C_2H_4(g) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{2 \text{ g}}{28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,071 \text{ moles};$$

$$\text{moles } F_2(g) = \frac{\text{gramos}}{\text{masa molar}} = \frac{12 \text{ g}}{38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,316 \text{ moles};$$

Al ser la estequiometría de la reacción 1 a 6, se desprende de los moles de ambos reactivos que el  $F_2$  es el limitante, luego, el calor que se desprende en la reacción es:

$$0,316 \text{ moles } F_2 \cdot \frac{-2.486,3 \text{ kJ}}{6 \text{ moles } F_2} = -130,95 \text{ kJ.}$$

**Resultado: a)  $\Delta H_r = -2.486,3 \text{ kJ}$ ; b)  $-130,95 \text{ kJ}$ .**

**CUESTIÓN 3.- a) Los elementos X e Y ocupan las posiciones de la tabla periódica que se indican a continuación: X período = 4, grupo = 17; Y período = 4, grupo = 1.**

- 1.-Escribe las configuraciones electrónicas de los átomos de los dos elementos en estado fundamental.**
- 2.- Indica el carácter, iónico o covalente, del enlace presente en el compuesto formado por los dos elementos. Justifique la respuesta.**

**b) El H<sub>2</sub>O y el H<sub>2</sub>S son dos compuestos moleculares que presentan geometría molecular angular. Indica el compuesto que presenta el valor más elevado del punto normal de ebullición. Justifica la respuesta.**

**Valores de electronegatividades:  $\chi(\text{O}) = 3,5$ ;  $\chi(\text{S}) = 2,5$ ;  $\chi(\text{H}) = 2,1$ .**

Solución:

- a) 1.-La configuración electrónica fundamental de los átomos es:  
X:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$ ;      Y:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ .

2.- El elemento X es un halógeno y el Y un alcalino, por lo que, los átomos del elemento alcalino Y, ceden un electrón a los átomos del elemento X para formar los iones Y<sup>+</sup> (catión) y X<sup>-</sup> (anión), entre los que aparece una fuerza de naturaleza electrostática, enlace iónico, que los unen formando un sólido cristalino.

b) En el agua, sus moléculas polares se unen unas a otras por medio de un enlace de hidrógeno, es decir, uno de los átomos de hidrógeno con carga parcial positiva, de una de las moléculas, se une al átomo de oxígeno con carga parcial negativa, de otra molécula, y esta unión electrostática es mucho más fuerte que la que aparece entre las moléculas apolares de sulfuro de hidrógeno, lo que explica que el agua posea un punto normal de ebullición superior al del sulfuro de hidrógeno.

**CUESTIÓN 4.- a) Indica, de forma razonada, el carácter ácido, básico o neutro de la disolución acuosa resultante de la neutralización exacta de una disolución acuosa de hidróxido de potasio, KOH, con una disolución acuosa de ácido acético, CH<sub>3</sub>COOH.  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .**

**b) Nombre el grupo funcional presente en cada uno de los siguientes compuestos orgánicos:**

**1.- CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>    2.- CH<sub>3</sub>C≡CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>    3.- CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH**

**4.- CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>3</sub>.**

Solución:

a) En la reacción de neutralización se forma la sal CH<sub>3</sub>COOK que en disolución se encuentra totalmente ionizada. Los cationes K<sup>+</sup>, ácidos conjugados extremadamente débiles de la base muy fuerte KOH, no sufren hidrólisis, pero los aniones CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> bases conjugadas relativamente fuertes del ácido débil CH<sub>3</sub>COOH, sufren hidrólisis según la ecuación:  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ , en la que aparece iones hidróxidos, cuya concentración en la disolución acuosa proporciona a la misma un carácter básico.

- b) 1.- Grupo cetona;    2.- Grupo acetileno;    3.- Grupo ácido;    4.- Grupo amino.

## OPCIÓN B

**PROBLEMA 1.- Se añaden 50 mL de disolución acuosa de hidróxido de sodio, NaOH, de pH = 12, a 30 mL de disolución acuosa de ácido clorhídrico, HCl (ac), de pH = 1,5. Calcula el pH de la disolución resultante. Supón que los volúmenes son aditivos.**

Solución:

a) La concentración molar los iones OH<sup>-</sup> es la de la disolución NaOH, que por ser una base muy fuerte se encuentra totalmente ionizada.  $\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 12 = 2$ , siendo la concentración de los iones:  $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-2} = 0,02 \text{ M}$ .

La concentración molar de ácido HCl, muy fuerte y completamente ionizado, es la concentración molar de los iones oxonios, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1,5} = 10^{0,5} \cdot 10^{-2} = 3,16 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .

Los moles de base y ácido empleados en la reacción de neutralización son:

$$n(\text{NaOH}) = M \cdot V = 0,02 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,001 \text{ moles};$$

$$n(\text{HCl}) = M' \cdot V' = 0,0316 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,030 \text{ L} = 0,00095 \text{ moles};$$

La ecuación de la reacción de neutralización es:  $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ , en la que se observa que la estequiometría es 1 a 1, y como se emplean menos moles de ácido, en disolución quedan moles de base (de iones  $\text{OH}^-$ ) sin neutralizar, que son los que proporcionan a la disolución un  $\text{pH} > 7$ .

Los moles de  $\text{OH}^-$  sin neutralizar son  $0,001 - 0,00095 = 5 \cdot 10^{-5}$ , que al encontrarse disueltos en un volumen de 80 mL de disolución, le proporciona la concentración:  $M = \frac{0,00005 \text{ moles}}{0,080 \text{ L}} = 0,000625 \text{ M}$ ,

correspondiendo a la disolución un  $\text{pOH} = -\log 6,25 \cdot 10^{-4} = 4 - \log 6,25 = 4 - 0,796 = 3,204$ , siendo el pH de la disolución es:  $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,204 = 10,796$ .

**Resultado: pH = 10,796.**

**PROBLEMA 2.- En el proceso de fabricación del ácido sulfúrico es importante el equilibrio que se establece en la reacción del  $\text{SO}_2$  (g) con el  $\text{O}_2$  (g) para formar  $\text{SO}_3$  (g). En un recipiente de 2 L, en el que previamente se ha realizado el vacío, se introducen 0,15 moles de  $\text{SO}_2$  (g) y 0,15 moles de  $\text{O}_2$  (g). La mezcla se calienta hasta 900 K. Cuando se alcanza el equilibrio, se han formado 0,092 moles de  $\text{SO}_3$  (g). Calcula el valor de  $K_p$  para el equilibrio a 900 K.**

**DATO:  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .**

Solución:

La ecuación correspondiente a la reacción es:  $2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3 (\text{g})$ .

La estequiometría de la ecuación química indica que dos moles de  $\text{SO}_2$  reaccionan con 1 mol de  $\text{O}_2$  para producir dos moles de  $\text{SO}_3$ , por lo que llamando  $x$  a los moles de  $\text{O}_2$  que reaccionan, de  $\text{SO}_2$  reaccionarán  $2 \cdot x$  moles y se formarán  $2 \cdot x$  moles de  $\text{SO}_3$ . Luego, si una vez alcanzado el equilibrio existen 0,092 moles de  $\text{SO}_3$ , como se ha introducido 0,15 moles  $\text{O}_2$  y 0,15 moles de  $\text{SO}_2$ , los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:

	$2 \text{SO}_2 (\text{g})$	+	$\text{O}_2 (\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{SO}_3 (\text{g})$
Moles en el inicio:	0,15		0,15		0
Moles en el equilibrio:	$0,15 - 2 \cdot x$		$0,15 - x$		$2 \cdot x = 0,092$

Si en el equilibrio  $2 \cdot x = 0,092 \Rightarrow x = \frac{0,092}{2} = 0,041 \text{ moles}$ , la mezcla de gases en el equilibrio

es:  $\text{SO}_2 = 0,15 - 2 \cdot 0,041 = 0,058 \text{ moles}$ ;  $\text{O}_2 = 0,15 - 0,041 = 0,109 \text{ moles}$ ;  $\text{SO}_3 = 0,092 \text{ moles}$ .

La concentración en el equilibrio de cada especie es:

$[\text{SO}_2] = \frac{0,058 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,029 \text{ M}$ ;  $[\text{O}_2] = \frac{0,109 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,0545 \text{ M}$ ;  $[\text{SO}_3] = \frac{0,092 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,041 \text{ M}$ .

Sustituyendo estos valores en la expresión de  $K_c$ :

$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{0,041^2 \text{ M}^2}{0,029^2 \text{ M}^2 \cdot 0,0545 \text{ M}} = 36,68$  y de la relación  $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ , se tiene el valor

de  $K_p$ . Como  $\Delta n = 2 - 3 = -1$ :  $K_p = 36,68 \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 900 \text{ K})^{-1} = 0,497$ .

**Resultado: 0,497.**

**CUESTIÓN 2.- a) Para el subnivel electrónico caracterizado por los valores de los números cuánticos  $n = 4$  y  $l = 2$ , indica: 1.- la notación del subnivel; 2.- los valores posibles de  $m_l$ ; 3.- el número de orbitales en el subnivel; 4.- el número máximo de electrones en el subnivel. Justifica todas las respuestas.**

**b) Para la reacción de síntesis del metanol a 25 °C:**

$\text{CO} (\text{g}) + 2 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} (\text{g})$

$\Delta G_r^\circ = -24,8 \text{ kJ}$  y  $\Delta S_r^\circ = -219,3 \text{ J K}^{-1}$ . Calcula el valor de  $\Delta H_r^\circ$  e indica si la reacción es endotérmica o exotérmica. Justifica la respuesta.

Solución:

a) El número cuántico principal  $n$  puede tomar los valores 1, 2, 3, 4, ..., y el número cuántico orbital o del momento angular  $l$  los valores 0 (s), 1 (p), 2 (d), 3 (f), ...,  $n - 1$ .

De los valores de los números cuánticos  $n$  y  $l$ , se deduce que:

1.- El subnivel al que corresponde estos valores es 2d.

2.- Por existir 5 orbitales 2d, el valor del número cuántico magnético,  $m_l$ , que corresponde a cada uno de ellos es:  $-2, -1, 0, +1, +2$ .

3.- Como se ha expuesto en el apartado anterior son 5 los orbitales del subnivel 2d.

4.- Al haber en cada orbital 2d, 2 electrones, son 10 el número máximo de electrones que en dicho subnivel.

b) La expresión que determina el valor de la energía libre de Gibbs es  $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ + T \cdot \Delta S_r^\circ$ , de donde,  $\Delta H_r^\circ = \Delta G_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ = -24 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot (-219,3 \cdot 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} = 41,35 \text{ kJ}$ , que por ser positivo indica que la reacción de síntesis del metanol es endotérmica, es decir, hay que suministrarle calor para que se realice.