

EBAU QUÍMICA: Julio-2017

Tiempo máximo de la prueba: 1h.30 min.

Opción A

1.- a) **Enunciar** los tres principios básicos para determinar la distribución electrónica de un átomo: de exclusión de Pauli, de mínima energía y de máxima multiplicidad de Hund.

Los tres principios que rigen el llenado de los orbitales con electrones en átomos polieletrónicos son:

- **Principio de Aufbau** o llenado progresivo, según el cual los electrones van ocupando los orbitales de menor energía y progresivamente se van completando los orbitales de mayor energía.
- **Principio de exclusión de Pauli:** En un átomo no puede haber dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales. Como los números cuánticos n , l y m_l determinan el orbital, en un orbital sólo puede haber dos electrones, uno con número cuántico de espín (m_s) igual a $+\frac{1}{2}$ y el otro con $-\frac{1}{2}$.
- **Principio de máxima multiplicidad de Hund:** Cuando existen orbitales degenerados, con la misma energía, los electrones prefieren estar desapareados de tal forma que primero se semioocupan todos los orbitales de igual energía quedando los electrones con el mismo espín electrónico, lo que queda demostrado con las propiedades magnéticas de los átomos de los distintos elementos.

b) Mediante las correspondientes configuraciones electrónicas, **razonar** la valencia +1 para el sodio, +2 para el calcio y -1 para el cloro. Números atómicos: Na=11, Cl=17, Ca=20.

Para predecir la valencia o número de oxidación de un elemento representativo, analizamos su configuración electrónica y vemos cuál es la forma de que consiga adquirir una estructura electrónica de capa cerrada, que sea isoelectrónico con un gas noble (dicho de otra forma que cumpla la regla del octeto) mediante la formación de los correspondientes iones.

La carga del ión obtenido es la valencia o número de oxidación del elemento en cuestión:

- Na $\rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Si pierde el electrón 3s pasa a tener configuración electrónica de capa cerrada. Na $\rightarrow \text{Na}^+ + 1 e^-$. $\text{Na}^+ \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6$. Su número de oxidación es 1+.
- Ca $\rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. Si pierde los dos electrones 4s pasa a tener configuración electrónica de capa cerrada. Ca $\rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 e^-$. $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Su número de oxidación es 2+.
- Cl $\rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Si gana un electrón, completa el subnivel 3p y pasa a tener configuración electrónica de capa cerrada. $\text{Cl} + 1 e^- \rightarrow \text{Cl}^-$. $\text{Cl}^- \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Su número de oxidación es 1-.

Puntuación máxima por apartado: a) 1 punto; b) 1,5 puntos

- 2.- La ecuación de velocidad de una reacción química es: $v = k \cdot [A]^a$ siendo a el orden de reacción.
- a) Con los datos siguientes, determinar el valor de a :

$[A]$ (mol·L ⁻¹)	v (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
0,2	$1,2 \cdot 10^{-2}$
0,4	$4,8 \cdot 10^{-2}$

Con los datos de concentraciones iniciales y velocidades iniciales es posible determinar el orden de reacción respecto a cada reactivo (en nuestro caso sólo tenemos uno) comparando los experimentos por parejas.

La ecuación de velocidad es $v = k \cdot [A]^a$.

$$v_i = k \cdot [A]_i^a \Rightarrow \left. \begin{array}{l} 1,2 \cdot 10^{-2} = k \cdot 0,2^a \\ 4,8 \cdot 10^{-2} = k \cdot 0,4^a \end{array} \right\} \begin{array}{l} 2 \div 1 \\ \Rightarrow \frac{4,8 \cdot 10^{-2}}{1,2 \cdot 10^{-2}} = \frac{k \cdot 0,4^a}{k \cdot 0,2^a} \\ 4 = 2^a \Rightarrow a = 2 \end{array}$$

Se trata de una reacción de segundo orden, con una ley de velocidad: $v = k \cdot [A]^2$

- b) Calcular el valor y unidades de la constante de velocidad.

Teniendo en cuenta las unidades de v y $[A]$, mol·L⁻¹·s⁻¹ y mol·L⁻¹, respectivamente vamos a determinar las unidades de k , a las que llamamos "x".

$$\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} = x \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^2 \Rightarrow x = \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

Con los datos de los experimentos calculamos el valor de k en cada caso. Debe salir el mismo valor o muy próximo si los datos son experimentales. En el segundo caso tendremos que calcular el valor medio que será el que tomemos como valor de k :

$$k = \frac{v_i}{[A]_i^2} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} k_1 = \frac{1,2 \cdot 10^{-2}}{0,2^2} = 0,3 \\ k_2 = \frac{4,8 \cdot 10^{-2}}{0,4^2} = 0,3 \end{array} \right\} \Rightarrow k = 0,3 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

Puntuación máxima por apartado: 1 punto

- 3.- En el laboratorio se dispone de una botella con la siguiente etiqueta: Ácido nítrico -trioxonitrato (V) de hidrógeno- hidroxidodioxidonitrogeno- (HNO₃), 40% en masa; densidad, 1,42 kg/L. Determinar:

- a) El pH de la disolución obtenida tomando 1 mL del contenido de la botella y añadiendo agua hasta completar un volumen total de 100 ml. Masas atómicas (u): H = 1, N = 14, O = 16.

Calculamos la concentración molar del ácido nítrico del 40% en masa.

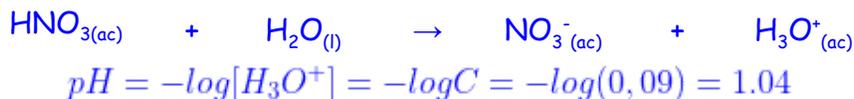
$$M_{\text{HNO}_3} = A_H + A_N + 3 \cdot A_O = 1 + 14 + 3 \cdot 16 = 63 \text{ g/mol}$$

$$1,42 \frac{\text{kg dion}}{\text{L}} \cdot \frac{1000 \text{ g dion}}{1 \text{ kg dion}} \cdot \frac{40 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g dion}} \cdot \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3} = 9,02 \text{ mol/L}$$

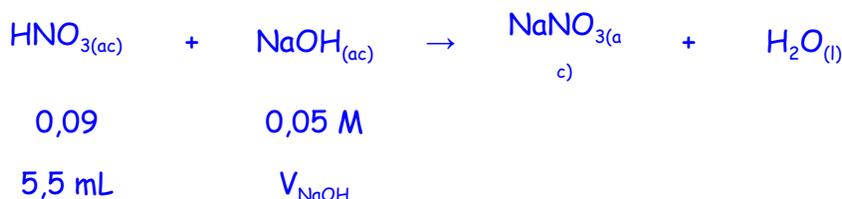
Cuando preparamos una disolución diluida a partir de otra más concentrada, el número de moles de soluto que tomamos de la disolución saturada es el que tendremos en la disolución diluida.

$$V_0 = 1 \text{ mL}; C_0 = 9,02 \text{ M}; V = 100 \text{ mL}$$

$$C_0 \cdot V_0 = C \cdot V \Rightarrow C = \frac{C_0 \cdot V_0}{V} = \frac{9,02 \cdot 1}{100} = 0,09 \text{ M}$$



- b) Si se toman 5,5 mL de ésta disolución y se le añade gota a gota disolución 0,05 M de NaOH con fenolftaleina como indicador, ¿qué volumen de ésta disolución será necesario para neutralizar el ácido?



En el punto de equivalencia, dada la estequiometría de nuestra reacción de neutralización (ácido y base son monopróticos) el número de moles de ácido neutralizados será igual al número de moles de la base utilizados.

$$n_{\text{HNO}_3} = n_{\text{NaOH}} \Rightarrow C_{\text{HNO}_3} \cdot V_{\text{HNO}_3} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \Rightarrow V_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{HNO}_3} \cdot V_{\text{HNO}_3}}{C_{\text{NaOH}}} \Rightarrow$$

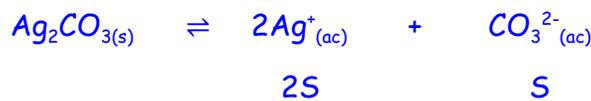
$$V_{\text{NaOH}} = \frac{0,09 \cdot 5,5}{0,05} = 9,9 \text{ mL de NaOH}$$

Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

- 4.- La Kps del carbonato de plata -trioxocarbonato (IV) de plata- (Ag_2CO_3) es $4,8 \cdot 10^{-12}$. Hallar, en g/L:

- a) La solubilidad del carbonato de plata en agua pura. Masas atómicas (u): C=12, O=16, Ag=108.

El equilibrio de solubilidad del carbonato de plata es:



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow K_{ps} = (2 \cdot S)^2 \cdot S \Rightarrow K_{ps} = 4 \cdot S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{4,8 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$M_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = 2 \cdot A_{\text{Ag}} + A_{\text{C}} + 3 \cdot A_{\text{O}} = 2 \cdot 108 + 12 + 3 \cdot 16 = 276 \text{ g/mol}$$

$$S = 1,06 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \frac{276 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 2,93 \cdot 10^{-2} \text{ g/L}$$

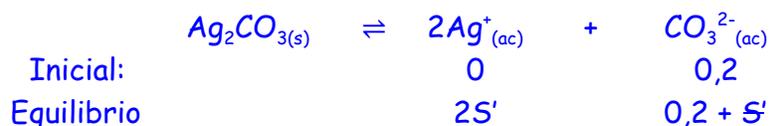
- b) La solubilidad del carbonato de plata en presencia de una disolución 0,2 mol/L de carbonato potásico -trioxocarbonato (IV) de potasio- (K_2CO_3).

El carbonato de potasio es una sal soluble. La presencia del ión carbonato va a hacer que la solubilidad del carbonato de plata disminuya por efecto ión común:



$$[CO_3^{2-}] = C_{K_2CO_3} = 0,2 \text{ mol/L}$$

El equilibrio de solubilidad del cromato de plata en agua es:



S' es despreciable frente a 0,2 por el efecto ión común, de ahí que podamos afirmar que $[CO_3^{2-}] = 0,2 \text{ mol/L}$.

$$K_{ps} = [Ag^+]^2 \cdot [CO_3^{2-}] \Rightarrow K_{ps} = (2 \cdot S')^2 \cdot 0,2 \Rightarrow K_{ps} = 0,8 \cdot S'^2 \Rightarrow S = \sqrt{\frac{K_{ps}}{0,8}}$$

$$S = \sqrt{\frac{4,8 \cdot 10^{-12}}{0,8}} = 2,45 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$S = 2,45 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \frac{276 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 6,76 \cdot 10^{-4} \text{ g/L}$$

Puntuación máxima por apartado: 1 punto

5.- a) Definir isomería.

Decimos que dos compuestos son isómeros cuando presentan la misma fórmula molecular pero distinta fórmula desarrollada, es decir tiene el mismo número de átomos de cada elemento, pero éstos se encuentran unidos de distinta forma, dando lugar a isomería plana o estructural en la que cambia la secuencia de enlaces, o estereoisomería o isomería espacial, en la que lo que cambia es la disposición espacial de uno o más grupos de átomos en la molécula.

b) Explicar las isomerizaciones de cadena, de posición y de función.

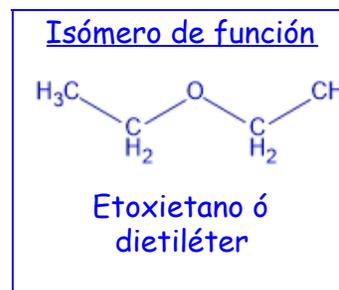
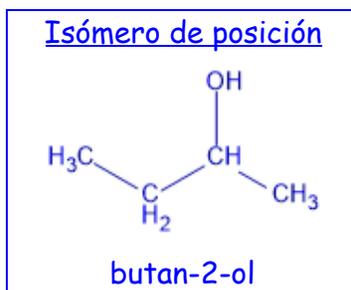
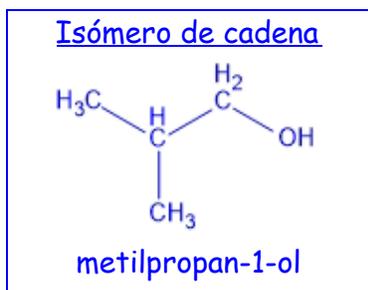
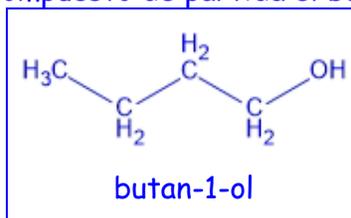
Decimos que tenemos isómeros de cadena, cuando la característica diferenciadora de los dos compuestos es la cadena principal del compuesto.

La isomería es de posición cuando cambia la localización de un sustituyente o grupo funcional.

Son isómeros de función aquellos en los que la forma en que están unidos los átomos hace que el compuesto tenga un grupo funcional u otro.

c) Proponer un ejemplo de cada una de ellas, nombrando todos los compuestos utilizados.

Vamos a tomar como compuesto de partida el butan-1-ol.



Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos

Opción B

1.- Dada la molécula de BeCl_2 , indicar, **razonadamente**:

- a) Tipo de hibridación del átomo de berilio. Números atómicos: Be=4, Cl=17.

En una molécula poliatómica, el átomo central es el menos electronegativo, salvo en el caso de que éste sea el hidrógeno, ya que sólo puede formar un enlace.

Analizamos las configuraciones electrónicas de berilio y cloro para determinar su estructura de Lewis:

- Be: $1s^2 2s^2$. Se trata de un alcalinotérreo, grupo 2, periodo 2.
- Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Es un halógeno, grupo 17, del periodo 3.

Al cloro le falta un e^- para completar su nivel más externo. Si cada átomo de cloro comparte un e^- con uno del berilio, los dos átomos de cloro quedan con 8 e^- en su capa de valencia. El berilio no cumplirá la regla del octeto por defecto, ya que no tiene suficientes electrones para compartir.

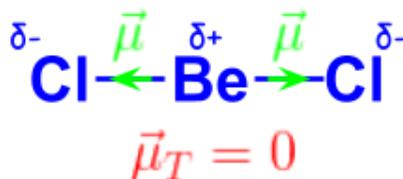


El berilio tiene dos pares de electrones en su capa de valencia, por lo que éstos se dispondrán en direcciones opuestas formando un ángulo de 180° . La molécula es lineal por lo que el berilio presentará hibridación sp.

- b) Polaridad de los enlaces y polaridad de la molécula.

El cloro es un elemento mucho más electronegativo que el berilio, por lo que los pares de electrones pasarán más tiempo en torno al cloro que al berilio. Se creará una separación de cargas que hace que los enlaces Cl-Be sean polares.

Sin embargo, dada la simetría de la molécula, los momentos de enlace se anulan entre sí, por lo que la molécula es apolar.



- c) Indicar dos propiedades de las moléculas covalentes

Los compuestos covalentes moleculares tienen puntos de fusión y ebullición bajos. En estado sólido son blandos.

En función de su polaridad van a ser solubles en disolventes polares como el agua, si son moléculas polares, y en disolventes apolares en el caso contrario.

Como los electrones están localizados, son sustancias no conductoras de la electricidad.

Puntuación máxima por apartado: a) y b) 1 punto; c) 0,5 puntos

2.- En un recipiente de 750 mL se introducen 0,1 mol de $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ y, cuando la temperatura es de 50°C , se establece el equilibrio: siendo la presión total de 4,2 atm. Calcular:

- a) K_c y K_p . $R=0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

$$V = 0,75 \text{ L}; P_{\text{eq}} = 4,2 \text{ atm}; T = 50^\circ\text{C} = 323 \text{ K}.$$

	$N_2O_{4(g)}$	\rightleftharpoons	$2 NO_{2(g)}$
I:	0,1		0
R:	x		0
F:	0		2x
E:	0,1 - x		2x

$$n_{eq} = n_{N_2O_4} + n_{NO_2} = 0,1 - x + 2x = 0,1 + x$$

$$P_{eq} \cdot V = n_{eq} \cdot R \cdot T \Rightarrow n_{eq} = \frac{P_{eq} \cdot V}{R \cdot T} \Rightarrow 0,1 + x = \frac{4,2 \cdot 0,75}{0,082 \cdot 323}$$

$$x = \frac{4,2 \cdot 0,75}{0,082 \cdot 323} - 0,1 = 0,019 \text{ mol} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} n_{N_2O_4} = 0,1 - 0,019 = 0,081 \text{ mol} \\ n_{NO_2} = 2 \cdot 0,019 = 0,038 \text{ mol} \end{array} \right\}$$

$$[i] = \frac{n_i}{V} \Rightarrow K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{\frac{n_{NO_2}^2}{V^2}}{\frac{n_{N_2O_4}}{V}} = \frac{n_{NO_2}^2}{V \cdot n_{N_2O_4}}$$

$$K_c = \frac{0,038^2}{0,75 \cdot 0,081} = 0,023$$

La relación entre las constantes de equilibrio K_c y K_p viene dada por:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

En nuestro caso, la variación del número de moles en estado gas, según estequiometría, es 1 (2 - 1 = 1; tenemos un mol de sustancias en estado gas en reactivos y 2 en productos). Por lo tanto:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^1 = 0,023 \cdot 0,082 \cdot 323 = 0,63$$

b) El grado de disociación, en %, del $N_2O_{4(g)}$

El grado de disociación es la fracción de moléculas de N_2O_4 disociadas:

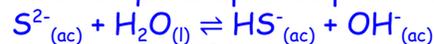
$$\alpha = \frac{x}{n_{0,N_2O_4}} = \frac{0,019}{0,1} = 0,19 \Rightarrow \%_{dis} \alpha \cdot 100 = 0,19 \cdot 100 = 19\%$$

Puntuación máxima por apartado: 1 punto

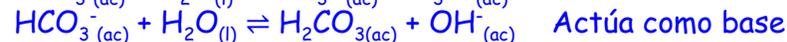
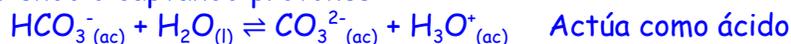
3.- a) Indicar, **razonadamente**, si las siguientes sustancias son ácidas, básicas o anfóteras en su reacción con el agua, según la teoría de Bronsted-Lowry: 1) S^{2-} ; 2) HCO_3^- ; 3) HS^- y 4) CO_3^{2-} .

Según la teoría de Bronsted-Lowry, un ácido es aquella sustancia capaz de ceder protones, mientras que una base es la sustancia capaz de aceptar protones. Para que una sustancia actúe como ácido debe haber otra que lo hace como base. Una sustancia es anfótera cuando puede aceptar o ceder los protones.

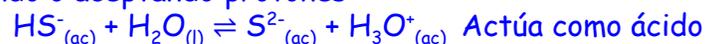
1) El S^{2-} es una sustancia básica, lo que queda de manifiesto con el siguiente equilibrio en el que acepta los protones del agua:



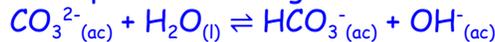
2) El HCO_3^- es una sustancia anfótera, ya que con el agua puede actuar cediendo o captando protones:



3) El HS^- es una sustancia anfótera, ya que con el agua puede actuar cediendo o aceptando protones:

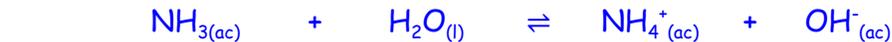


- $HS^-_{(ac)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2S_{(ac)} + OH^-_{(ac)}$ Actúa como base
- 4) El CO_3^{2-} es una sustancia básica como vemos con el siguiente equilibrio en el que acepta los protones del agua:



- b) Determinar el pH de una disolución acuosa de amoníaco 0,05 M, si $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Planteamos el equilibrio de ionización del amoníaco en agua:



$$\text{Inicial: } 0,05 \text{ M} \qquad \qquad \qquad 0 \qquad \qquad \qquad 0$$

$$\text{Equilibrio: } 0,05 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad \qquad x$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,05-x} \Rightarrow x^2 + 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot x - 9 \cdot 10^{-7} = 0$$

$$x = \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(1,8 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 9 \cdot 10^{-7}}}{2} = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

< 0

$$pH = 14 - pOH = 14 + \log[OH^-] = 14 + \log(9,4 \cdot 10^{-4}) = 10,97$$

Puntuación máxima por apartado: 1 punto

- 4.- Se intenta construir una pila galvánica cuyo cátodo sea el electrodo Pb^{2+}/Pb ; para ello, se tiene otros dos electrodos: Ag^+/Ag y Zn^{2+}/Zn .

- a) **Razonar** cuál de estos dos electrodos se puede usar como ánodo. Potenciales normales de electrodo (V): $\varepsilon^\circ(Ag^+/Ag) = +0,80 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(Pb^{2+}/Pb) = -0,13 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$.

Una pila es una reacción redox espontánea que se produce en dos recipientes separados y comunicados por una membrana semipermeable o por un puente salino. Los electrodos se comunican entre sí por medio de un cable conductor para permitir el paso de los electrones desde el reductor hasta el oxidante, estableciéndose una corriente eléctrica que podemos utilizar para realizar un trabajo. Toda reacción redox espontánea se caracteriza por tener un potencial positivo.

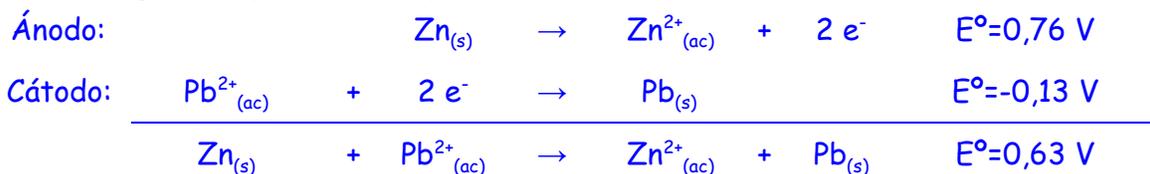
En el cátodo se produce la reducción, por lo que en nuestra pila el Pb^{2+} se reducirá a $Pb_{(s)}$. Como su potencial de reducción es negativo, el ánodo debe ser un electrodo cuyo potencial de reducción sea menor que el del Pb^{2+} , es decir, debe ser negativo y de mayor valor en valor absoluto, ya que el potencial de oxidación tiene el mismo valor pero signo contrario que el de reducción. De esta forma, la suma del potencial de reducción del cátodo y el potencial de oxidación del ánodo nos dará un potencial global positivo. Por lo tanto sólo puede ser el cinc.

Estos problemas es bueno resolverlos con una tabla, tal y como sigue:

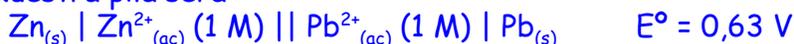
Cátodo \ Ánodo	Ag/Ag^+ -0,80 V	Zn/Zn^{2+} 0,76 V
Pb^{2+}/Pb (-0,13 V)	-0,93 V	0,63 V

b) Indicar en esquema la pila formada y calcular su fuerza electromotriz estándar.

Aunque la hemos calculado en el apartado anterior, las semirreacciones, reacción global y potencial de pila será:



Para representar una pila se comienza por el ánodo y se termina por el cátodo. Las fases se separan por una barra (|) y el puente salino por una doble barra (||). Nuestra pila será:

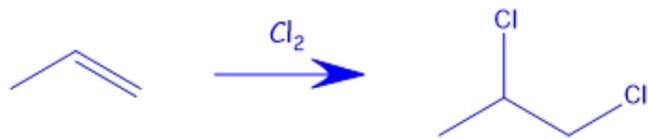


Puntuación máxima por apartado: a) 1,25 puntos; b) 0,75 puntos

5.- **Explicar** cómo reacciona el propeno con las siguientes sustancias, nombrando los productos obtenidos.

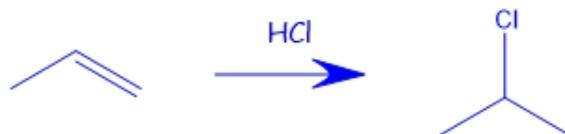
En todos los casos se trata de reacciones de adición, donde un reactivo electrófilo ataca al doble enlace, debido a la mayor densidad electrónica que lo caracteriza.

a) Cl_2 .



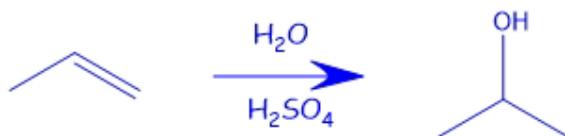
El producto obtenido es el 1,2-dicloropropano.

b) HCl .



En este caso se obtiene 2-cloropropano. Este es el producto mayoritario, ya que, de acuerdo con la regla de Markovnikov el halógeno entra en el carbono más sustituido del doble enlace.

c) H_2O (en medio ácido, H_2SO_4).



Obtenemos propan-2-ol como producto mayoritario, también por la regla de Markovnikov, entrando el grupo hidroxilo en el carbono más sustituido del doble enlace.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos