EBAU QUÍMICA: Junio-2018

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

Opción A

1.- a) Escribir las configuraciones electrónicas de las siguientes especies: 1) F^-; 2) k^+; 3) Ar; 4) Ca^{2+} y 5) Fe. Números atómicos, Z: F:9; Ar:18; K:19; Ca:20; Fe:26.

Los aniones tienen más electrones que protones (Z) en un número igual a su carga. Los cationes, por el contrario, tienen menos e^- que protones, tantos menos como indica su carga positiva. Las configuraciones electrónicas de las especies indicadas serán:

- F^-: $1s^2 2s^2 2p^6$
- K^+: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
- Ar: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
- Ca^{2+}: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
- Fe: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

b) **Razonas las especies** que tienen electrones **desapareados.**

F^-, K^+, Ar y Ca^{2+}, no tienen electrones desapareados porque tienen todos sus subniveles completos, por lo que los electrones están apareados.

El Fe, por su parte, presenta cuatro electrones desapareados en su subnivel 3d, lo que está de acuerdo con la regla de máxima multiplicidad de Hund y explica las propiedades magnéticas del hierro. Esto se ve bien representando el nivel más externo con el diagrama de cajitas, para los orbitales, y flechas, para los electrones.

4s	3d				
1↓	1↓	1	1	1	1

c) **Razonar** cuáles de las anteriores especies son isoelectrónicas.

Son especies isoelectrónicas aquellas que tienen el mismo número de electrones. Por lo tanto, K^+, Ar y Ca^{2+} son isoelectrónicas.

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

2.- a) Dada la reacción $A_{(g)} \rightleftharpoons 2B_{(g)}$, cuya K_c vale 0,3, a 300 K. Indicar, **razonando la respuesta**, en qué sentido se desplazará la reacción si, en un reactor de 2 L, hay 2,5 mol de A y 3 mol de B en un momento dado, a 300 K.

$A_{(g)}$	$\rightleftharpoons$	$2\ B_{(g)}$
2,5 mol		3 mol

Calculamos el cociente de reacción, Q_c, y comparamos con el valor de K_c. Si los valores son diferentes, entonces el sistema no está en equilibrio, por lo que se producirá reacción hasta alcanzar un estado de equilibrio.

$$Q_c = \frac{[B]^2}{[A]} = \frac{\left(\frac{n_B}{V}\right)^2}{\frac{n_A}{V}} = \frac{n_B^2}{V \cdot n_A} = \frac{3^2}{2 \cdot 5} = 1,8 > 0,3 = K_c$$

El sistema no está en equilibrio. Como $Q_c > K_c$, debe reaccionar en el sentido

CC BY NC SA

en que disminuye la concentración de B y aumenta la de A, en el sentido de formación de reactivos (hacia la izquierda). Con la expresión analítica se comprueba que una disminución de [B] y aumento de [A] hace que el numerador disminuya y aumente el denominador, haciéndose más pequeño el cociente, con lo que se irá acercando al valor de K_c.

b) Para la reacción anterior, una vez alcanzado el equilibrio, al aumentar la temperatura se observa que aumenta la concentración de B. **Razonar** si la reacción es exotérmica o endotérmica.

De acuerdo con la ley de Van't Hoff, un aumento de la temperatura implica un aumento de la constante de equilibrio en el sentido endotérmico, es decir, si aumentamos la temperatura de un sistema químico en equilibrio, éste reaccionará en el sentido endotérmico. En términos del principio de Le Chatelier, cuando el sistema en equilibrio es perturbado por un aumento de la temperatura, éste reaccionará de forma que se compense la perturbación externa, es decir, disminuyendo la temperatura, para lo que reaccionará en el sentido endotérmico consumiendo calor y bajando la temperatura. En nuestro caso, el aumento de la temperatura produce un aumento de [B], por lo que la reacción será endotérmica en el sentido pintado.

$$A_{(g)} \rightleftharpoons 2B_{(g)} \quad \Delta H > 0$$

Puntuación máxima por apartado: 1 punto

3.- Una disolución acuosa de un ácido monoprótico de concentración 0,1 mol/L tiene un pH de 1,52.

a) Calcular su constante de disociación.

	$HA_{(ac)}$	+	$H_2O_{(l)}$	$\rightleftharpoons$	$A^-_{(ac)}$	+	$H_3O^+_{(ac)}$
I:	C				0		0
Eq:	$C - [A^-]$				$[A^-]$		$[H_3O^+]$

$$C = 0,1\, mol/L;\ pH = 1,52$$
$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-1,52} = 0,03\ mol/L$$
$$[A^-] = [H_3O^+] \Rightarrow K_a = \frac{[A-]\cdot[H_3O^+]}{[HA]} = \frac{0,03^2}{0,1-0,03} = 0,013$$

b) ¿Qué concentración debería tener la disolución para que el pH fuera 2?

	$HA_{(ac)}$	+	$H_2O_{(l)}$	$\rightleftharpoons$	$A^-_{(ac)}$	+	$H_3O^+_{(ac)}$
I:	C'				0		0
Eq:	$C' - [A^-]$				$[A^-]$		$[H_3O^+]$

$$pH = 2 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-2} = 0,01\, mol/L$$
$$[A^-] = [H_3O^+] = 0,01\ mol/L$$
$$K_a = \frac{[A-]'\cdot[H_3O^+]}{[HA]} \Rightarrow 0,013 = \frac{0,01^2}{C'-0,01} \Rightarrow C = \frac{0,01^2}{0,013} + 0,01 = 0,018\, mol/L$$

Puntuación máxima por apartado: 1 punto

CC BY NC SA

4.- Para una reacción entre las sustancias A y B, se han obtenido los siguientes resultados, a temperatura constante:

Experimento	[A] (M)	[B] (M)	v ($M \cdot s^{-1}$)
1	0,12	0,045	$6{,}5 \cdot 10^{-4}$
2	0,24	0,090	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$
3	0,72	0,090	$7{,}8 \cdot 10^{-3}$

Considerando que la ecuación de velocidad es $v = k\,[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$, determinar:

a) Los valores de α y β e indicar cuál es el orden global de reacción.

Para determinar los órdenes parciales de reacción comparamos dos experimentos en los que la concentración de una de las especies no se varía.

$$v_i = k \cdot [A]_i^{\alpha} \cdot [B]_i^{\beta} \quad \underset{\frac{v_i}{v_j}}{\overset{comparando\ i\ y\ j}{\Rightarrow}} \quad \frac{v_i}{v_j} = \frac{k \cdot [A]_i^{\alpha} \cdot [B]_i^{\beta}}{k \cdot [A]_j^{\alpha} \cdot [B]_j^{\beta}} = \frac{[A]_i^{\alpha} \cdot [B]_i^{\beta}}{[A]_j^{\alpha} \cdot [B]_j^{\beta}}$$

Para empezar comparamos los experimentos 3 y 2. Como la concentración de B en ambos es la misma, se nos simplifica la ecuación, pudiendo determinar directamente a:

$$\frac{v_3}{v_2} \Rightarrow \frac{7{,}8 \cdot 10^{-3}}{2{,}6 \cdot 10^{-3}} = \frac{0{,}72^{\alpha}}{0{,}24^{\alpha}} \Rightarrow 3 = \left(\frac{0{,}72}{0{,}24}\right)^{\alpha} \Rightarrow 3 = 3^{\alpha}$$

$$\alpha = 1$$

Comparamos, ahora 2 y 1, por ejemplo:

$$\frac{v_2}{v_1} \Rightarrow \frac{2{,}6 \cdot 10^{-3}}{6{,}5 \cdot 10^{-4}} = \frac{0{,}24 \cdot 0{,}090^{\beta}}{0{,}12 \cdot 0{,}045^{\beta}} \Rightarrow 4 = 2 \cdot \left(\frac{0{,}090}{0{,}045}\right)^{\beta} \Rightarrow 2 = 2^{\beta}$$

$$\beta = 1$$

El orden global de reacción, suma de los órdenes parciales, es 2:

$$n = \alpha + \beta = 1 + 1 = 2$$

b) La constante de velocidad con sus unidades.

Teniendo en cuenta las unidades de v y [i], $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ y $mol \cdot L^{-1}$, respectivamente vamos a determinar las unidades de k, a las que llamamos "x".

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

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:

$$k_i = \frac{v_i}{[A]_i \cdot [B]_i} \Rightarrow \left.\begin{array}{l} k_1 = \frac{6{,}5 \cdot 10^{-4}}{0{,}12 \cdot 0{,}045} = 0{,}121 \\ k_2 = \frac{2{,}6 \cdot 10^{-3}}{0{,}24 \cdot 0{,}090} = 0{,}120 \\ k_3 = \frac{7{,}8 \cdot 10^{-3}}{0{,}72 \cdot 0{,}090} = 0{,}120 \end{array}\right\} \Rightarrow$$

$$k = \frac{\sum_{i=1}^{3} k_i}{3} = \frac{0{,}121 + 0{,}120 + 0{,}120}{3} = 0{,}120\ \frac{L}{mol \cdot s}$$

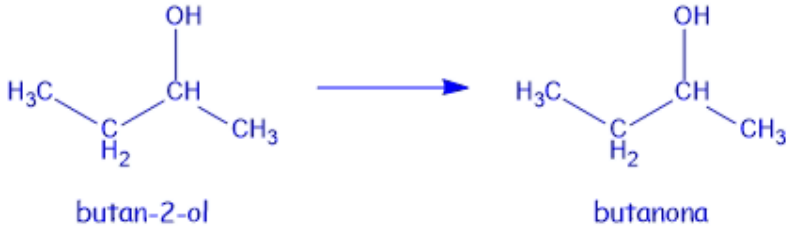
Puntuación máxima por apartado: 1 punto

5.- a) **Justificar** las diferencias que se producen en las reacciones del butan-2-ol con un oxidante fuerte ($KMnO_4$) o con oxígeno (O_2).

En ambos casos se trata de reacciones de oxidación. La diferencia es que en el primer caso se ataca sólo al grupo hidroxilo del alcohol para dar una cetona, ya que se trata de un alcohol secundario. El tratamiento con oxígeno implica la oxidación total, dando lugar a una reacción de combustión.

b) Nombrar los dos tipos de reacción y los productos de cada una.

La reacción del butan-2-ol con un oxidante como el permanganato de potasio da lugar a la **butanona**. La reacción de **oxidación** que tiene lugar es:



Con oxígeno, tenemos una reacción de **combustión**, donde los productos finales son el **dióxido de carbono** y el **agua**.

$$CH_3CH_2CHOHCH_3 + 6\ O_2 \longrightarrow 4\ CO_2 + 5\ H_2O$$

Puntuación máxima por apartado: a)1 punto; 6) 0,5 puntos

Opción B

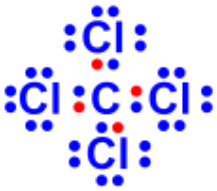
1.- a) Mediante la teoría TRPECV, explicar la geometría de las siguientes moléculas, indicando la hibridación que presentan: 1) CCl_4; 2) BF_3; 3) $HC{\equiv}CH$; 4) H_2O. Números atómicos: H: 1; B:5; C:6; O:8; F:9; Cl: 17.

Lo primero que vamos a hacer es escribir las configuraciones electrónicas de los elementos implicados en estos compuestos, pues antes de poder predecir la geometría molecular y, en consecuencia, la hibridación de los átomos centrales, necesitamos realizar las estructuras de Lewis de todas las sustancias.

- H: $1s^1$
- B: $1s^2 2s^2 2p^1$
- C: $1s^2 2s^2 2p^2$
- O: $1s^2 2s^2 2p^4$
- F: $1s^2 2s^2 2p^5$
- Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

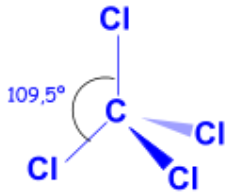
El átomo central siempre es el elemento menos electronegativo, salvo cuando éste sea el hidrógeno que no puede actuar como átomo central por su incapacidad de compartir más de un par de electrones (e^-).

1) CCl_4: El carbono, con cuatro e^- en su capa de valencia, necesita 4 e^- para completar su nivel más externo, al mismo tiempo que cada átomo de cloro sólo necesita 1 e^- para adquirir una estructura electrónica de capa cerrada. Si cada uno de los cuatro átomos de cloro comparte un e^- con uno del carbono, todos acabarán con ocho e^- en su nivel más externo:

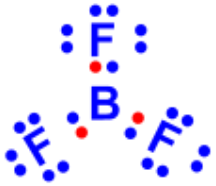


BY NC SA

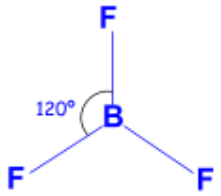
El carbono tiene cuatro pares de electrones en su capa de valencia. De acuerdo con la teoría RPECV, éstos se dirigen hacia los vértices de un tetraedro. Como todos los pares son enlazantes, la molécula es tetraédrica, con ángulos de enlace ClCCl de 109,5º. Por lo tanto, el C tendrá hibridación sp^3 en el tetracloruro de carbono.



2) BF_3: El boro, con tres e^- en su capa de valencia, necesitaría 5 e^- para completar su nivel más externo. Cada átomo de flúor sólo necesita 1 e^- para adquirir una estructura electrónica de capa cerrada. Como sólo tenemos tres átomos de flúor, cada uno de estos compartirá un e^- con uno del boro. Como vemos, el boro no cumple la regla del octeto por defecto, ya que no tiene suficientes e^- para compartir con otros átomos:

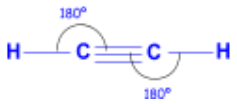


El boro tiene tres pares de electrones en su capa de valencia. De acuerdo con la teoría RPECV, éstos se dirigen hacia los vértices de un triángulo equilátero. Como todos los pares son enlazantes, la molécula es triangular plana, con ángulos de enlace FBF de 120º. El boro presentará hibridación sp^2 en el trifluoruro de boro.



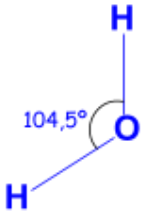
3) H-C≡C-H: Cada átomo de carbono tiene cuatro e^- en su capa de valencia. Compartiendo un átomo de carbono 3 e^- con el otro átomo de carbono y un e^- con un átomo de hidrógeno, los dos carbonos y los dos hidrógenos ya tendrían configuración electrónica de capa cerrada (isoelectrónica a la de un gas noble). La estructura de Lewis para el acetileno será:

Cada átomo de carbono tiene dos regiones electrónicas en su capa de valencia. De acuerdo con la teoría RPECV, éstas se dirigen en sentidos opuestos para minimizar las repulsiones, formando ángulos de 180º. Como resultado tenemos una molécula lineal, con ángulos de enlace HCC de 180º. Los átomos de carbono presentarán hibridación sp en el acetileno, lo que está de acuerdo con la presencia de un triple enlace.



4) H_2O: Al oxígeno, con seis e^- en su capa de valencia, le faltan dos e^- para completar su nivel más externo. Compartiendo un electrón con otro de cada átomo de hidrógeno, el oxígeno pasaría a tener ocho e^- en su nivel más externo y el hidrógeno dos, como el helio, quedando todos los átomos con una configuración electrónica de capa cerrada:

El oxígeno tiene cuatro pares de electrones en su capa de valencia. De acuerdo con la teoría RPECV, éstos se dirigen hacia los vértices de un tetraedro. Como tiene dos pares no enlazantes, la molécula es angular, con ángulos de enlace HOH próximos a 109º, algo menor por la mayor repulsión entre pares no enlazantes (104,5º). El oxígeno presentará hibridación sp^3 en el agua.



b) **Razonar** cuál de las especies anteriores posee enlaces por puente de hidrógeno.

Los puentes de hidrógeno son fuerzas intermoleculares que se dan entre moléculas que presentan átomos de hidrógeno unidos a átomos muy electronegativos y pequeños como son el flúor, oxígeno y nitrógeno.

Entre las sustancias de nuestro ejercicio, sólo el **agua** cumple este requisito.

Puntuación máxima por apartado: a) 1,6 puntos; b) 0,9 puntos

2.- En un matraz vacío de 1L de capacidad se colocan 6 g de PCl_5 gaseoso. Se calienta a 250 °C, con lo que el PCl_5 se disocia parcialmente en Cl_2 y PCl_3, ambos gaseosos:

$$PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$$

La presión de equilibrio es 2,078 atm. Calcular:

a) El grado de disociación de PCl_5. Masas atómicas (u): P=31; C=35,5. R=0,082 atm·L·mol^{-1}.K^{-1}

Vamos a calcular el número de moles de PCl_5 que ponemos en el matraz:

$$M_{PCl_5} = A_P + 5 \cdot A_{Cl} = 31 + 5 \cdot 35,5 = 208,5\, g/mol$$

$$m_{PCl_5} = 6\, g \Rightarrow n_{0\,PCl_5} = \frac{m_{PCl_5}}{M_{PCl_5}} = \frac{6}{208,5} = 2,88 \cdot 10^{-2}\, mol$$

CC BY NC SA

	$PCl_{5(g)}$	$\rightleftharpoons$	$PCl_{3(g)}$	+	$Cl_{2(g)}$
I:	$2{,}88\cdot10^{-2}$ mol		0		0
R:	x		0		0
F:	0		x		x
E:	$2{,}88\cdot10^{-2}$ - x		x		x

$$n_{eq} = n_{PCl_5} + n_{PCl_3} + n_{Cl_2} = 2,88\cdot10^{-2} - x + x + x = 2,88\cdot10^{-2} + x$$
$$P_{eq} = 2,078\ atm\ ; T = 250\,°C = 523\,K\ ; P_{eq}\cdot V = n_{eq}\cdot R\cdot T \Rightarrow n_{eq} = \frac{P\cdot V}{R\cdot T} \Rightarrow$$
$$2,88\cdot10^{-2} + x = \frac{2{,}078\cdot1}{0{,}082\cdot523} \Rightarrow x = \frac{2{,}078\cdot1}{0{,}082\cdot523} - 2,88\cdot10^{-2} = 1,97\cdot10^{-2}\,mol$$

El grado de disociación es la fracción de moléculas que se disocia (fracción de moles):

$$\alpha = \frac{x}{n_{0\,PCl_5}} = \frac{1,97\cdot10^{-2}}{2,88\cdot10^{-2}} = 0,68$$

b) La constante de equilibrio K_p a 250 °C.

$$\left.\begin{array}{c} n_{PCl_5} = 2,88\cdot10^{-2} - x = 2,88\cdot10^{-2} - 1,97\cdot10^{-2} = 9,11\cdot10^{-3}\,mol \\ n_{PCl_3} = n_{Cl_2} = x = 1,97\cdot10^{-2}\,mol \end{array}\right\} P_i = \frac{n_i\cdot R\cdot T}{V} \Rightarrow$$

$$K_p = \frac{P_{PCl_3}\cdot P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = \frac{\frac{n_{PCl_3}\cdot R\cdot T}{V}\cdot\frac{n_{Cl_2}\cdot R\cdot T}{V}}{\frac{n_{PCl_5}\cdot R\cdot T}{V}} = \frac{n_{PCl_3}n_{Cl_2}\cdot R\cdot T}{V\cdot n_{PCl_5}} = \frac{(1{,}97\cdot^{-2})^2\cdot0{,}082\cdot523}{1\cdot9{,}11\cdot10^{-3}} = 1,83$$

Puntuación máxima por apartado: 1 punto

3.- En un recipiente conteniendo una disolución azulada 1M de $Cu(NO_3)_2$, se introduce una lámina de aluminio. Se observa que mientras la disolución se va decolorando, en la lámina aparece un depósito amarillento.

a) Escribir las semirreacciones de oxidación y reducción que se producen en el recipiente, indicando cuál es el ánodo y el cátodo.

La disolución del aluminio implica que este metal se va a oxidar, por lo que el residuo amarillento será el cobre metálico que se produce por la reducción del Cu^{2+}.

En el ánodo tiene lugar la oxidación, mientras que en el cátodo se produce la reacción de reducción.

Ánodo: $2\cdot(\ Al_{(s)} \rightarrow Al^{3+}_{(ac)} + 3\,e^-)$

Cátodo: $3\cdot(\ 2\,Cu^{2+}_{(ac)} + 2\,e^- \rightarrow Cu_{(s)})$

$$2\,Al_{(s)} + 3\,Cu^{2+}_{(ac)} \rightarrow 2\,Al^{3+}_{(ac)} + 3\,Cu_{(s)}$$

La reacción que tiene lugar es.

$$2\,Al + 3\,Cu(NO_3)_2 \rightarrow 2\,Al(NO_3)_3 + 3\,Cu$$

b) Proponer un esquema de una pila cuya reacción redox sea igual a la del proceso anterior y calcular el potencial normal de la pila. Potenciales normales de electrodo (V): $\varepsilon^o(Cu^{2+}/Cu) = +0{,}34$; $\varepsilon^o(Al^{3+}/Al) = -1{,}66$.

El potencial de la pila lo podemos calcular restando al potencial normal de reducción del cátodo el potencial normal de reducción del ánodo.

$$E^o_{pila} = E^o(Cu^{2+}/Cu) - E^o(Al^{3+}{}^{a}Al) = 0{,}34 - (1{,}66)\ 2{,}00\ V$$

CC BY NC SA

El esquema de nuestra pila, donde | representa una separación de fases y || el puente salino es:

$$Al_{(s)} \mid Al^{3+}_{(ac)}\ (1\ M) \mid\mid Cu^{2+}_{(ac)}\ (1\ M) \mid Cu_{(s)}$$

Puntuación máxima por apartado: 1 punto

4.- Se sabe que, a cierta temperatura, la solubilidad del PbI_2 en agua pura es 0,65 $g \cdot L^{-1}$. Determinar:

a) La constante del producto de solubilidad.

El equilibrio de solubilidad del diyoduro de plomo es:

$$PbI_{2(s)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(ac)} + 2\ I^{-}_{(ac)}$$

$$S \qquad 2\ S$$

$$K_{ps} = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 \Rightarrow K_{ps} = S \cdot (2 \cdot S)^2 \Rightarrow K_{ps} = 4 \cdot S^3$$
$$M_{PbI_2} = A_Pb + 2 \cdot A_I = 207 + 2 \cdot 127 = 461\ g/mol$$
$$S = 0,65\ g/l \cdot \frac{1\ mol}{461\ g} = 1,41 \cdot 10^{-3}\ mol/L$$
$$K_{ps} = 4 \cdot (1,41 \cdot 10^{-3})^3 = 1,21 \cdot 10^{-8}$$

b) La solubilidad (en $g \cdot L^{-1}$) de PbI_2 en presencia de una disolución 0,15 M de KI, a la misma temperatura. Masas atómicas (u): I = 127; Pb = 207.

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:

$$KI_{(s)} \rightarrow K^{+}_{(ac)} + I^{-}_{(ac)}$$

0,15 M

$$[I^-] = C_{KI} = 0,15\ M$$

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

	$PbI_{2(s)}$ ⇌	$Pb^{2+}_{(ac)}$ +	$2\ I^{-}_{(ac)}$
Inicial:		0	0,15
Equilibrio		S'	0,15 + 2S'

2S' es despreciable frente a 0,15 por el efecto ión común, de ahí que podamos afirmar que $[I^-]$ = 0,15 mol/L.

$$K_{ps} = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 \Rightarrow K_{ps} = S' \cdot 0,15^2 \Rightarrow S' = \frac{K_{ps}}{0,15^2}$$
$$S' = \frac{1,21 \cdot 10^{-8}}{0,15^2} = 4,98 \cdot 10^{-7}\ mol/L$$
$$S = 4,98 \cdot 10^{-7}\ \frac{mol}{L} \cdot \frac{461\ g}{1\ mol} = 2,30 \cdot 10^{-4}\ g/L$$

Puntuación máxima por apartado: 1 punto

5.- Formular y nombrar:

a) Un isómero de función del butan-1-ol.

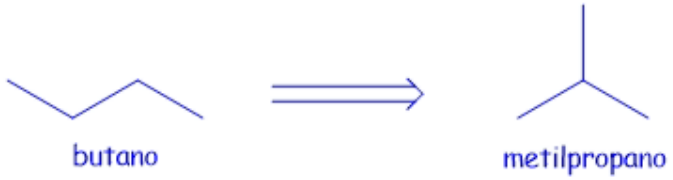
El dietiléter, éter etílico o etoxietano, es un posible isómero de función del butan-1-ol.

b) Un isómero de posición del but-1-eno.

El but-2-eno es el isómero de posición del but-1-eno.

c) Un isómero de cadena del butano.

El metilpropano es el isómero de cadena del butano.



Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos