

## MADRID QUÍMICA

Junio 2008

### INSTRUCCIONES GENERALES Y VALORACIÓN

La prueba consta de dos partes. En la **primera parte** se propone un conjunto de cinco cuestiones de las que el alumno resolverá únicamente tres. La **segunda parte** consiste en dos opciones de problemas, A y B. Cada una de ellas consta de dos problemas; el alumno podrá optar por una de las opciones y resolver los dos problemas planteados en ella, sin que pueda elegir un problema de cada opción. Cada cuestión o problema puntuará sobre un máximo de dos puntos. No se contestará ninguna pregunta en este impreso.  
**TIEMPO:** una hora y treinta minutos.

### PRIMERA PARTE

**Cuestión 1.-** Dados los elementos Na, C, Si y Ne:

- Escriba sus configuraciones electrónicas.
- ¿Cuántos electrones desapareados presenta cada uno en su estado fundamental?
- Ordénelos de menor a mayor primer potencial de ionización. Justifique la respuesta.
- Ordénelos de menor a mayor tamaño atómico. Justifique la respuesta.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

**Solución.**

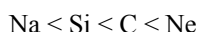
a.

Elemento	nº Atómico (Z)	Configuración electrónica
Na	11	$1s^2; 2s^2p^6; 3s^1$
C	6	$1s^2; 2s^2p^2$
Si	14	$1s^2; 2s^2p^6; 3s^2p^2$
Ne	10	$1s^2; 2s^2p^6$

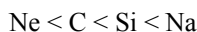
b.

Elemento	Capa de valencia	e <sup>-</sup> desapareados
Na	$3s^1$	1
C	$2s^2 p_x^1 p_y^1$	2
Si	$3s^2 p_x^1 p_y^1$	2
Ne	$2s^2 p^6$	0

- Potencial de ionización es la energía necesaria para arrancar un electrón del estado fundamental de un átomo en estado gaseoso. En un periodo, aumenta al aumentar el número atómico ya que aumenta la carga nuclear y por tanto la fuerza de atracción del núcleo sobre él. En un grupo aumenta al disminuir el número atómico ya que disminuye su distancia al núcleo y por tanto aumenta la fuerza de atracción.



- En un periodo, si se desprecie el efecto de repulsión que ejercen los electrones entre si, el tamaño del átomo disminuye al aumentar el número atómico debido a que aumenta la carga del núcleo y por tanto la fuerza de atracción sobre los electrones externos. En un grupo, el tamaño aumenta al aumentar el número atómico ya que aumenta el número de capas de electrones que rodean al núcleo.



**Cuestión 2.-** Considere la reacción química siguiente:  $2\text{Cl}(\text{g}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g})$  Conteste de forma razonada:

- ¿Qué signo tiene la variación de entalpía de dicha reacción?
- ¿Qué signo tiene la variación de entropía de esta reacción?
- ¿La reacción será espontánea a temperaturas altas o bajas?
- ¿Cuánto vale  $\Delta H$  de la reacción, si la energía de enlace Cl-Cl es  $243 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ?

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

**Solución.**

- El proceso describe la formación del enlace en la molécula de cloro. Una condición indispensable para la formación de un enlace entre dos átomos, es que el contenido energético de los átomos enlazados sea menor que el de los átomos libres, por lo tanto en el proceso se desprende energía. Según el criterio de signos, si se desprende energía, esta es negativa.

$$\Delta H_R < 0$$

- En el proceso el sistema pasa de dos átomos a una molécula, disminuye el desorden, la entropía, mide el desorden de los sistemas, por lo tanto será negativa.

$$\Delta S_R < 0$$

- El criterio de espontaneidad de las reacciones químicas se asocia al signo de la variación de energía libre ( $\Delta G = \Delta H - T\cdot\Delta S$ ):
 

$\Delta G < 0$ : R. espontánea $\Delta G = 0$ : R. en equilibrio $\Delta G > 0$ : R. no espontánea	{	$\Delta G < 0$ : R. espontánea
	{	$\Delta G = 0$ : R. en equilibrio
	{	$\Delta G > 0$ : R. no espontánea

- A  $T \downarrow$  el signo de  $\Delta G$  tiende al signo de  $\Delta H$ , teniendo en cuenta que  $\Delta H < 0$ ;  $\Delta G < 0$ , reacción espontánea.
- A  $T \uparrow$  el signo de  $\Delta G$  tiende al signo de  $-T\cdot\Delta S$ , teniendo en cuenta que  $\Delta S < 0$ ;  $\Delta G > 0$ , reacción no espontánea.

- Conocidas las entalpías de enlace que forman los reactivos y los productos, se puede calcular la entalpía de la reacción según la expresión:

$$\Delta H_R = \sum(\text{Energía de enlaces rotos}) - \sum(\text{Energía de enlaces formados})$$

En los reactivos del proceso no existe enlaces, por lo tanto:

$$\Delta H_R = 0 - \Delta H_E(\text{Cl}_2) = -243 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**Cuestión 3.-** Considerando la reacción  $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{SO}_3(\text{g})$  razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.

- Un aumento de la presión conduce a una mayor producción de  $\text{SO}_3$ .
- Una vez alcanzado el equilibrio, dejan de reaccionar las moléculas de  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$  entre sí.
- El valor de  $K_p$  es superior al de  $K_c$ , a temperatura ambiente.
- La expresión de la constante de equilibrio en función de las presiones parciales es:

$$K_p = P^2(\text{SO}_2) \cdot P(\text{O}_2) / P^2(\text{SO}_3)$$

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

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

**Solución.**

- VERDADERO.** Según el principio de Le Chatelier, siempre que se modifiquen las condiciones de un sistema en equilibrio se produce un desplazamiento del mismo en el sentido en el que se restablezcan las condiciones iniciales. Si se aumenta la presión, la reacción se desplaza en el sentido de originar aquellas sustancias que ocupen menor volumen, es decir, el sistema se desplaza hacia donde el número de moles gaseosos sea menor, en nuestra reacción hacia la derecha, aumentando la producción de  $\text{SO}_3$ .
- FALSO.** El equilibrio químico es un equilibrio dinámico. Un sistema llega al equilibrio cuando las velocidades de reacción directa e inversa se igualan, ambas reacciones (directa e inversa) se

siguen produciendo, pero las concentraciones de la especie presente en el sistema no varían en el tiempo.

- c. **FALSO.** Según la relación entre  $K_p$  y  $K_c$ :

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n(g)}$$

$$\Delta n(g) = n(g)_R - n(g)_P = 2 - (2 + 1) = -1$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{-1} : K_p = \frac{K_c}{RT}$$

Teniendo en cuenta que  $RT > 0$

$$K_p < K_c$$

- d. **FALSO.** Teniendo en cuenta la ley de acción de masas aplicada a equilibrios gaseosos en función de las presiones:

$$K_p = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{SO_2}^2 P_{O_2}}$$

**Cuestión 4.-** Se preparan disoluciones acuosas de igual concentración de HCl, NaCl,  $NH_4Cl$  y NaOH.

Conteste de forma razonada:

- ¿Qué disolución tendrá mayor pH?
- ¿Qué disolución tendrá menor pH?
- ¿Qué disolución es neutra?
- ¿Qué disolución no cambiará su pH al diluirla?

Dato.  $K_a NH_4^+ = 10^{-9}$

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

**Solución.**

Se define el pH de una disolución como:

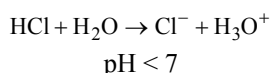
$$pH = -\log [H_3O^+]$$

A mayor concentración de hidronio ( $H_3O^+$ ), menor pH.

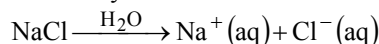
A mayor concentración oxidrilo ( $OH^-$ ), menor concentración de hidronio, mayor pH.

Se dispone de cuatro disoluciones de igual concentración:

- HCl: Ácido fuerte, totalmente disociado.



- NaCl: Sal neutra, proviene de ácido y base fuerte.

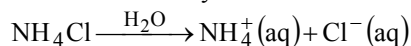


$Na^+ \equiv$  Ácido conjugado débil, no se hidroliza.

$Cl^- \equiv$  Base conjugada débil, no se hidroliza.

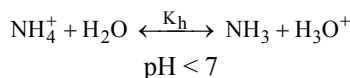
$$pH = 7$$

- $NH_4Cl$ : Sal ácida, proviene de ácido fuerte y base débil.

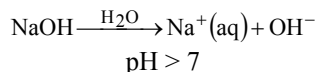


$NH_4^+ \equiv$  Ácido conjugado fuerte, se hidroliza.

$Cl^- \equiv$  Base conjugada débil, no se hidroliza.



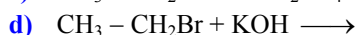
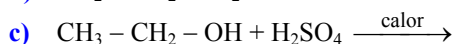
- NaOH: Base fuerte, totalmente disociada.



- La disolución de mayor pH es la básica, NaOH.

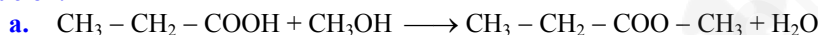
- b. De las dos disoluciones ácidas, tendrá menor pH la de HCl, por ser un ácido fuerte y estar totalmente disociado, la concentración de hidronio es igual que la inicial del ácido, mientras que el ión amonio solo se ioniza parcialmente y la concentración de hidronio es menor que la inicial de amonio que coincide con la inicial de la sal .
- c. Es de pH neutro la disolución de NaCl, los iones que genera su disociación no se hidrolizan.
- d. La de NaCl. La concentración de  $H_3O^+$  es debido a la autoionización del agua, por lo tanto, una dilución de la disolución no modifica la concentración de hidronio, en las restantes disoluciones al diluir se modifica la concentración de hidronio, en las ácidas (HCl,  $NH_4Cl$ ) al diluir disminuye la concentración de hidronio y aumenta el pH, en la básica (NaOH), al diluir aumenta la concentración de hidronio y disminuye el pH

**Cuestión 5.-** Complete las siguientes reacciones químicas, indique en cada caso de qué tipo de reacción se trata y nombre todos los reactivos que intervienen y los productos orgánicos resultantes:



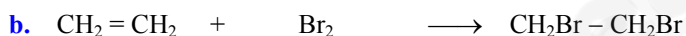
Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

**Solución.**



Ácido propanoico + Metanol  $\longrightarrow$  Propanoato de metilo

Reacción de condensación ó esterificación.



Eteno + Bromo molecular  $\longrightarrow$  2,2-dibromo etano

Reacción de adición electrófila



Etanol + ac. Sulfúrico  $\xrightarrow{\text{calor}}$  eteno

Reacción de eliminación.



Bromo etano + Hidróxido potásico  $\longrightarrow$  Etanol

Reacción de sustitución

## SEGUNDA PARTE

### OPCIÓN A

**Problema 1.-** Sea la reacción:  $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2 (\text{g}) + \text{HBr} (\text{g}) \longrightarrow \text{Producto} (\text{g})$

- Complete la reacción e indique el nombre de los reactivos y del producto mayoritario.
- Calcule  $\Delta H$  de la reacción.
- Calcule la temperatura a la que la reacción será espontánea.

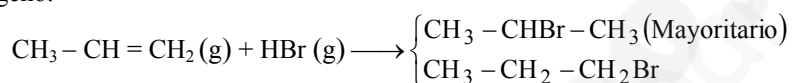
Datos.  $\Delta S_{\text{reacción}}^{\circ} = -114,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^{\circ}(\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2) = 20,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;

$\Delta H_f^{\circ}(\text{HBr}) = -36,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^{\circ}(\text{Producto mayoritario}) = -96,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Puntuación máxima por apartado: a) 0,5 puntos; b) y c) 0,75 puntos.

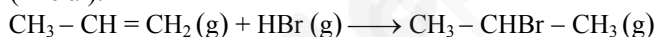
#### Solución.

- Reacción de adición electrófila, se adiciona un haluro de hidrogeno a un alqueno asimétrico. La adición está regida por la regla de Markownikoff, el fragmento negativo de la molécula que se adiciona se una preferentemente al átomo de carbono del doble enlace que tiene menos átomos de hidrógeno.



Propeno + Bromuro de hidrógeno  $\longrightarrow$  2-bromo propano ó bromuro de isopropilo

- Por ser la entalpía una función de estado, sus variaciones solo dependen de las condiciones iniciales y finales. La variación de la entalpía de una reacción se pueden calcular como suma de las entalpías de formación de los productos (Final) menos la suma de las entalpías de formación de los reactivos (Inicial).



$$\Delta H_R = \sum \Delta H_f^{\circ}(\text{Productos}) - \sum \Delta H_f^{\circ}(\text{Reactivos})$$

$$\Delta H_R = \Delta H_f^{\circ}(\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{CH}_3) - (\Delta H_f^{\circ}(\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2) + \Delta H_f^{\circ}(\text{HBr}))$$

$$\Delta H_R = (-96,6) - (20,4 + (-36,4)) = -79,6 \text{ kJ mol}^{-1} < 0$$

Reacción EXOTÉRMICA

- La espontaneidad de las reacciones depende del signo de  $\Delta G$ :
 
$$\begin{cases} \Delta G < 0 : \text{R. espontánea} \\ \Delta G = 0 : \text{R. en equilibrio} \\ \Delta G > 0 : \text{R. no espontánea} \end{cases}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S: \begin{cases} \Delta H = -79,6 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta S = -0,1145 \text{ kJ mol}^{-1}\text{K} \end{cases} : \Delta G = -79,6 - T \cdot (-0,1145)$$

$$\Delta G = -79,6 + 0,1145T$$

Temperatura de equilibrio ( $\Delta G = 0$ ):

$$0 = -79,6 + 0,1145T_{\text{Eq}} \quad : \quad T_{\text{Eq}} = \frac{79,6}{0,1145} = 695\text{K}$$

- $T > T_{\text{Eq}}$ :  $\Delta G > 0$ , Reacción no espontánea.
- $T < T_{\text{Eq}}$ :  $\Delta G < 0$ , Reacción espontánea.

La reacción será espontánea para  $T < 695,2 \text{ K}$

**Problema 2.-** Las disoluciones acuosas de permanganato de potasio en medio ácido (ácido sulfúrico), oxidan al peróxido de hidrógeno (agua oxigenada) formándose oxígeno, sulfato de manganeso (II), sulfato de potasio y agua.

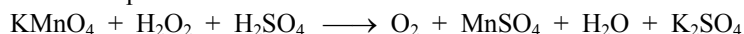
- Formule y ajuste las semireacciones iónicas de oxidación y reducción y la reacción molecular.
- Calcule los gramos de oxígeno que se liberan al añadir un exceso de permanganato a 200 mL de peróxido de hidrógeno 0,01 M.
- ¿Qué volumen ocuparía el O<sub>2</sub> obtenido en el apartado anterior, medido a 21°C y 720 mm Hg?

Datos. R = 0,082 atm·L·K<sup>-1</sup>·mol; masa atómica: O = 16; 1 atm = 760 mm Hg

Puntuación máxima por apartado: a) y b) 0,75 puntos; c) 0,5 puntos.

**Solución.**

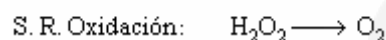
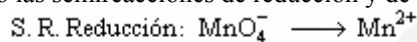
- Se formulan los componentes de la reacción.



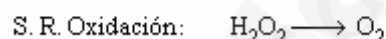
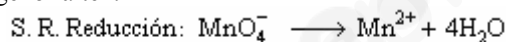
Se buscan los elementos que cambian de valencia:

- Manganeso: El Mn<sup>7+</sup> gana electrones y pasa a Mn<sup>2+</sup>. Proceso de reducción
- Oxígeno: El O<sub>2</sub><sup>2-</sup> pierde electrones y pasa a O<sub>2</sub>. Proceso de oxidación.

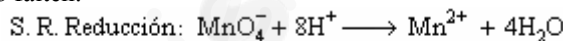
Se plantean por separado las semireacciones de reducción y de oxidación.



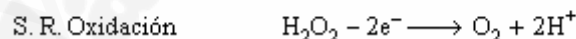
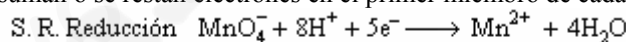
Se ajusta el oxígeno. Por estar en medio ácido, donde falta oxígeno, se suman tantas moléculas de agua como átomos de oxígeno falten.



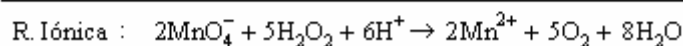
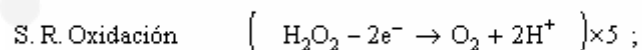
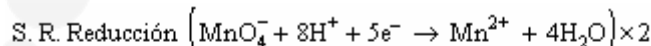
Se ajusta el hidrógeno. En el miembro donde falte hidrógeno, se suman tantos protones (H<sup>+</sup>) como átomos de hidrógeno falten.



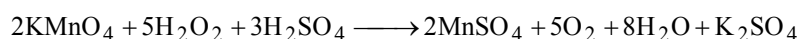
Se ajusta la carga en cada una de las semireacciones intentando igualar la carga en ambos miembros, para ello se suman o se restan electrones en el primer miembro de cada semirreacción.



Se combinan las ecuaciones para eliminar los electrones entre las dos, obteniéndose la reacción iónica global.



Por tanteo, y teniendo en cuenta que el ácido utilizado es el ácido sulfúrico, se obtiene la reacción molecular ajustada.



- A partir de la reacción molecular ajustada, y mediante cálculos estequiométricos se calculan los moles de oxígeno conocidos los moles de peróxido de hidrógeno que reaccionan.

Factor de conversión:  $\frac{\text{O}_2}{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{1}{1} \Rightarrow n(\text{O}_2) = n(\text{H}_2\text{O}_2)$

El número de moles de agua oxigenada se obtiene, por ser una disolución, de la definición de molaridad.

$$n(\text{O}_2) = n(\text{H}_2\text{O}_2) = M(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V(\text{H}_2\text{O}_2) = 0'01 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 200 \times 10^{-3} \text{ L} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Conocidos los moles de oxígeno, con la definición de número de moles se calcula la masa de oxígeno.

$$n = \frac{m}{M} : m(\text{O}_2) = n(\text{O}_2) \cdot M(\text{O}_2) = 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot 32 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} = 0'064 \text{ gr} = 64 \text{ mg}$$

- c. Conocidos los moles de oxígeno, la ecuación de gases ideales permite calcular el volumen que ocupan.

$$P \cdot V = nRT$$
$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot 0'082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 294 \text{ K}}{\frac{720}{760} \text{ atm}} = 0'05 \text{ L}$$

OPCIÓN B

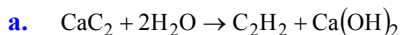
**Problema 1.-** El acetileno o etino ( $C_2H_2$ ) se obtiene por reacción del carburo de calcio ( $CaC_2$ ) con agua.

- Formule y ajuste la reacción de obtención del acetileno, si se produce además hidróxido de calcio.
- Calcule la masa de acetileno formada a partir de 200 g de un carburo de calcio del 85 % de pureza.
- ¿Qué volumen de acetileno gaseoso se produce a  $25^\circ C$  y 2 atm con los datos del apartado anterior?

Datos.  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}$ ; masas atómicas:  $Ca = 40$ ,  $C = 12$ ,  $H = 1$

Puntuación máxima por apartado: a) 0,5 puntos; b) y c) 0,75 puntos.

**Solución.**



b. Por estequiometria:

$$\frac{C_2H_2}{CaC_2} = \frac{1}{1} \Rightarrow n(C_2H_2) = n(CaC_2) = \frac{m(CaC_2)}{M(CaC_2)} = \frac{m_{Impura} \cdot \frac{R}{100}}{M(CaC_2)} = \frac{200 \text{ gr} \cdot \frac{85}{100}}{64 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}} = 2'66 \text{ mol}$$

$$m(C_2H_2) = n(C_2H_2) \cdot M(C_2H_2) = 2'66 \text{ mol} \cdot 26 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} = 69'1 \text{ gr}$$

c. Conocido el número de moles, con la ecuación de gases ideales se obtiene el volumen.

$$P \cdot V = nRT \quad V = \frac{nRT}{P} = \frac{2'66 \text{ mol} \cdot 0'082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 298 \text{ K}}{2 \text{ atm}} = 32'5 \text{ L}$$

**Problema 2.-** Se tiene una disolución de ácido nítrico de  $pH = 2,30$ .

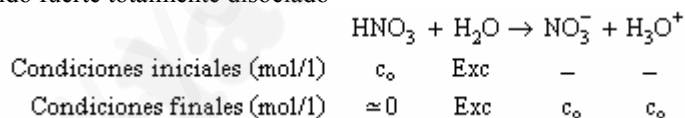
- Determine el número de moles de ión nitrato en disolución sabiendo que el volumen de la misma es de 250 mL.
- Calcule la masa de hidróxido de sodio necesaria para neutralizar 25 mL de la disolución anterior.
- Determine el pH de la disolución obtenida al añadir 25 mL de hidróxido de sodio 0,001 M a 25 mL de la primera disolución de ácido nítrico, suponiendo que los volúmenes son aditivos.

Datos. Masas atómicas:  $Na = 23$ ;  $O = 16$ ;  $H = 1$

Puntuación máxima por apartado: a) 0,5 puntos; b) y c) 0,75 puntos.

**Solución.**

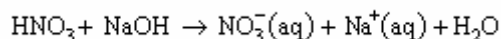
a. Ácido fuerte totalmente dissociado



$$|NO_3^-| = |H_3O^+| = 10^{pH} = 10^{-2.3} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$n(NO_3^-) = M \cdot V = 5 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 250 \times 10^{-3} \text{ L} = 1'25 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

b. Reacción de neutralización. En el proceso de neutralización todo el ácido es consumido por la base de forma que al finalizar la reacción no queda nada ni de ácido ni de base.



Según la estequiometria:

$$\frac{NaOH}{HNO_3} = \frac{1}{1} \Rightarrow n(NaOH) = n(HNO_3)$$

$$\frac{m(NaOH)}{M(NaOH)} = M(HNO_3) \cdot V(HNO_3)$$



Por tratarse de un ácido fuerte monoprotóico (un solo protón), la concentración del ácido coincide con la concentración de protones.

$$M(\text{HNO}_3) = |\text{H}_3\text{O}^+| = 10^{-\text{pH}} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\frac{m(\text{NaOH})}{40 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot 25 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$m(\text{NaOH}) = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot 25 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 40 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} = 5 \times 10^{-3} \text{ gr} = 5 \text{ mg}$$

- c. Al mezclar una disolución de ácido con otra de base, el número de moles de ácido y de base se mantiene constante, pero sus concentraciones no, debido a que se ha modificado el volumen. Lo primero es calcular las nuevas concentraciones de ácido y base.

$$n(\text{ácido})_i = n(\text{ácido})_f$$

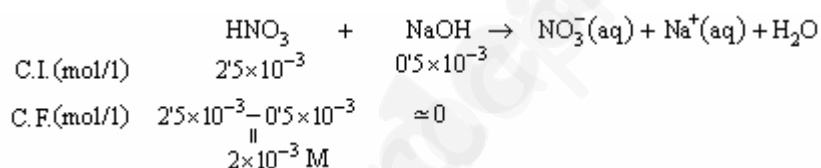
$$M(\text{ácido})_i \cdot V(\text{ácido})_i = M(\text{ácido})_f \cdot V_f$$

$$5 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 25 \times 10^{-3} \text{ L} = M(\text{HNO}_3) \cdot 50 \times 10^{-3} \text{ L} : M(\text{HNO}_3) = 2'5 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$n(\text{base})_i = n(\text{base})_f$$

$$M(\text{base})_i \cdot V(\text{base})_i = M(\text{base})_f \cdot V_f$$

$$10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 25 \times 10^{-3} \text{ L} = M(\text{NaOH}) \cdot 50 \times 10^{-3} \text{ L} : M(\text{NaOH}) = 0'5 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$



Conocida la concentración de ácido que queda sin reaccionar, y teniendo en cuenta que es un ácido fuerte monoprotóico:

$$|\text{H}_3\text{O}^+| = |\text{HNO}_3| = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log |\text{H}_3\text{O}^+| = -\log(2 \times 10^{-3}) = 2'7$$