

OPCION A

1. a) Escriba la configuración electrónica en su estado fundamental para los elementos de número atómico 11, 15, 47 y 54 y ubíquelos en el Sistema Periódico. (1,5 puntos)

b) Defina los conceptos de energía de ionización y afinidad electrónica. Justifique cuál de los cuatro elementos del apartado anterior tiene el mayor valor de energía de ionización y explique la diferencia con respecto a la afinidad electrónica de los elementos 11 y 15. (1 punto)

2. En un matraz de 2 L se introducen 9,85 g de cloruro de nitrosilo, NOCl, y se calienta a 350 °C. A dicha temperatura se establece el equilibrio: $2 \text{ClNO(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$. El porcentaje de disociación del NOCl es 25 %.

a) Calcule las constantes K_c y K_p a la temperatura dada. (1 punto)

b) Halle el valor de la presión total en el equilibrio. (0,5 puntos)

c) Indique cómo variaría el rendimiento de la reacción si se trabajara a una presión mayor. (0,5 puntos).

Datos. Masas atómicas: N = 14; O = 16; Cl = 35,5; $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

3. Disponemos de disoluciones acuosas de ácido acético y cloruro de amonio. Queremos obtener, a partir de cada una de ellas, una disolución de pH = 5. Calcule la concentración que deberá tener:

a) La disolución de CH_3COOH (1 punto)

b) La disolución de NH_4Cl (1 punto)

Datos. $K_w = 10^{-14}$; $K_a \text{ CH}_3\text{COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_b \text{ NH}_3 = 1,8 \cdot 10^{-5}$

4. a) Explique el criterio de espontaneidad en una reacción redox. (1 punto)

b) Un método para proteger de la corrosión a los depósitos y a las conducciones de hierro de las instalaciones comunitarias de agua caliente consiste en utilizar los denominados electrodos de sacrificio. Indique razonadamente qué metales de los siguientes podríamos utilizar para ese fin: níquel, magnesio o estaño. (1 punto)

Datos. $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,26 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,36 \text{ V}$;

$E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$

5. a) Indique el nombre de la molécula: $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ (0,5 puntos)

b) Formule y nombre dos isómeros de función del compuesto anterior. (0,5 puntos)

c) Escriba la reacción de obtención del Poliestireno (PS). (0,5 puntos)

OPCION B

1. a) Explique la estructura tridimensional de la molécula de agua mediante la teoría de hibridación. (1,5 puntos)

b) Justifique por qué los puntos de fusión y ebullición del agua son mucho más elevados que los que posee el sulfuro de hidrógeno. (1 punto)

Datos. Números atómicos: azufre = 16; oxígeno = 8; hidrógeno = 1

2. Sabiendo que el producto de solubilidad del cloruro de plata en agua a 25 °C es $1,7 \cdot 10^{-10} \text{ M}^2$:

a) Halle la solubilidad molar del cloruro de plata en agua. (0,75 puntos)

b) Calcule si se formará o no precipitado al añadir 250 mL de una disolución 10^{-5} M de cloruro de sodio a 1 L de disolución de nitrato de plata 0,0002 M. (1,25 puntos)

3. En una disolución acuosa de ácido benzoico $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}$ de concentración 0,02 M, este se encuentra ionizado en un 5,6 %.

a) Calcule la constante de acidez K_a y el pH de la disolución. (1 punto)

b) Calcule el volumen de una disolución de KOH 0,1 M que se consumirá para alcanzar el punto de equivalencia en su reacción con 20 mL del ácido benzoico 0,02 M. (1 punto)

4. A 100 g de yoduro de sodio se añade ácido nítrico HNO_3 hasta que se completa la reacción. Se obtienen I_2 , NO, NaNO_3 y agua como productos de la reacción.

a) Ajuste las semiecuaciones de oxidación y reducción por el método del ion-electrón y ajuste tanto la reacción iónica como la molecular. (1 punto)

b) Indique qué sustancia actúa como reductor y cuál como oxidante. (0,5 puntos)

c) Halle el volumen de ácido nítrico 2 M que necesitaremos para completar la reacción. (0,5 puntos)

Datos. Masas atómicas: Na = 23; I = 127

5. Complete las reacciones siguientes y justifique si se trata de reacciones de sustitución, adición o condensación. Nombre, además, todas las sustancias que aparezcan en ellas:

a) $\text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{CH}_3 - \text{OH} \rightarrow$ (0,5 puntos)

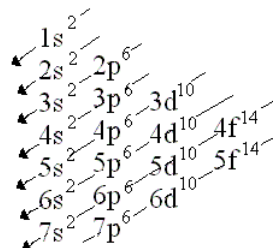
b) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Br} + \text{KOH} \rightarrow$ (0,5 puntos)

c) $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3 + \text{HCl} \rightarrow$ (0,5 puntos)

SOLUCIONES

OPCIÓN A

1. a) En base al principio de construcción de Aufbau, la regla de máxima multiplicidad de Hund y el principio de exclusión de Pauli, y siguiendo el diagrama de Möller, que se muestra a continuación:



la configuración electrónica en estado fundamental para los elementos propuestos por el enunciado es la siguiente:

$$Z = 11 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1;$$

$$Z = 15 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3;$$

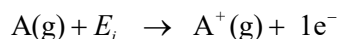
$Z = 47$ La configuración según el diagrama sería: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^9$, pero en este caso, un electrón $5s$ se promueve a un orbital $4d$ para quedar con el $5s$ semilleno y el subnivel $4d$ lleno, situación mucho más estable energéticamente. La configuración en estado fundamental de este elemento es:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10}$$

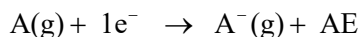
$$Z = 54 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$$

b) La energía de ionización es la mínima cantidad de energía necesaria para separar un electrón de un átomo en su estado fundamental y en estado gaseoso y aislado para formar un ión (catión) con carga $1+$. También se le llama “potencial de ionización”.

El proceso en el que interviene esta energía (a la que denominaremos E_i) se puede representar:



La afinidad electrónica (a la que denominaremos AE) se define como la energía liberada cuando un átomo gaseoso neutro en su estado fundamental (en su menor nivel de energía) captura un electrón y forma un ion mononegativo:



Tanto la energía de ionización como la afinidad electrónica son propiedades periódicas, lo que quiere decir que varían de forma gradual conforme nos movemos en el Sistema Periódico. En el caso de la energía de ionización, aumenta en un periodo hacia la derecha y en un grupo aumenta hacia arriba.

En cuanto a la afinidad electrónica, su variación sigue la misma tendencia que la energía de ionización, pero hay una diferencia: dentro de un mismo periodo, el gas noble es el elemento que más alta tiene la energía de ionización, ya que presenta la capa de valencia completa. Sin embargo, y por este mismo motivo, su afinidad electrónica es nula, ya que un gas noble no capta electrones al ser un proceso que destruiría su elevada estabilidad en estado fundamental.

La configuración electrónica externa de los cuatro elementos nos indica su posición en el sistema periódico:

$Z = 11$. Su configuración electrónica externa es $3s^1$, por lo que se encuentra en el periodo 3 (el nivel más alto ocupado por electrones es el $n = 3$), grupo 1, alcalinos (ya que esta configuración acaba en s^1).

$Z = 15$. Su configuración electrónica externa es $3s^2 3p^3$, por lo que se encuentra en el periodo 3 (el nivel más alto ocupado por electrones es el $n = 3$), grupo 5, nitrogenoides (ya que esta configuración acaba en p^3).

$Z = 47$. Su configuración electrónica externa es $5s^1 4d^{10}$, por lo que se encuentra en el periodo 5 (el nivel más alto ocupado por electrones es el $n = 5$), grupo 11. Es un metal de transición.

$Z = 54$. Su configuración electrónica externa es $5s^2 4d^{10} 5p^6$, por lo que se encuentra en el periodo 5 (el nivel más alto ocupado por electrones es el $n = 5$), grupo 18. Es un gas noble.

El elemento de los cuatro propuestos que mayor energía de ionización tiene, según lo explicado en este apartado, es el $Z = 15$.

Entre los elementos $Z = 11$ (con orbital $3s$ lleno) y $Z = 15$ (orbital $3p$ semilleno), el elemento de mayor afinidad electrónica es $Z = 15$ ya que el captar un electrón para este elemento desestabiliza menos (porque pasas de orbital semilleno a seguir llenando el mismo orbital), que entrando en el estado fundamental $Z = 11$, en el que ya no se tendría una capa de valencia con orbital lleno y se pasaría a comenzar a llenar el orbital $3p$.

2. a) Calculamos la concentración de NOCl(g) inicial:

$$[\text{NOCl(g)}]_{\text{inicial}} = \frac{n_{\text{iniciales}}(\text{NOCl(g)})}{V} = \frac{m_{\text{iniciales}}(\text{NOCl(g)})}{M_r(\text{NOCl(g)}) \cdot V} = \frac{9,85}{(14 + 16 + 35,5)} = 0,0752 \text{ mol/L}$$

Establecemos una tabla que relaciona las concentraciones iniciales de todas las especies y sus concentraciones al alcanzarse el estado de equilibrio.

	2 NOCl(g)	\rightleftharpoons	2 NO(g)	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$
$c_0 \text{ (mol/L)}$	0,0752		0		0
$c_{\text{eq}} \text{ (mol/L)}$	$0,0752 - 2x$		$2x$		x

El enunciado da como dato el porcentaje de disociación del ClNO : 25 % (0,25 en tanto por uno).

Así pues, lo que se ha consumido de ClNO es un 25 % de la cantidad inicial. Con lo cual:

$$2x = 0,25 \cdot 0,0752 \Rightarrow x = \frac{0,25 \cdot 0,0752}{2} = 0,0094 \text{ mol/L}$$

Planteamos ahora la expresión de K_c de este equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{NO(g)}]_{\text{eq}}^2 [\text{Cl}_2(\text{g})]_{\text{eq}}}{[\text{NOCl(g)}]_{\text{eq}}^2}$$

Calculamos los moles/L presentes en el equilibrio de cada especie:

$$[\text{NOCl(g)}]_{\text{eq}} = 0,0752 - 2x = 0,0752 - 2 \cdot 0,0094 = 0,0564 \text{ mol/L}$$

$$[\text{NO(g)}]_{\text{eq}} = 2x = 2 \cdot 0,0094 = 0,0188 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}_2(\text{g})]_{\text{eq}} = x = 0,0094 \text{ mol/L}$$

Calculamos el valor de K_c :

$$K_c = \frac{(0,0188)^2 \cdot 0,0094}{(0,0564)^2} = 1,044 \cdot 10^{-3}$$

Calculamos ahora el valor de K_p . Utilizaremos la relación, $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta c(g)}$ (donde $\Delta c(g)$ es la diferencia entre los coeficientes estequiométricos de los gases en los productos y en los reactivos). En nuestro caso:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{[(2+1)-(2)]} = K_c \cdot (RT)^1 = K_c RT = 1,044 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot (350 + 273) = 0,05336$$

b) Para calcular la presión total en el equilibrio, utilizaremos la expresión:

$$\{p_T\}_{\text{eq}} V = \{n_T(g)\}_{\text{eq}} RT \Rightarrow \{p_T\}_{\text{eq}} = \frac{\{n_T(g)\}_{\text{eq}}}{V} RT$$

$$\{p_T\}_{\text{eq}} = c_{g,\text{eq}} RT = (0,0564 + 0,0188 + 0,0094) \cdot 0,082 \cdot (350 + 273) = 4,32 \text{ atm}$$

c) Para este equilibrio, una variación de la presión del sistema, altera el estado de equilibrio ya que $\Delta c(g) = 1 \neq 0$. Si se aumenta la presión del sistema, el equilibrio, según el Principio de Le Chatelier, se desplazará en el sentido que contrarreste este aumento de presión, por lo tanto, se desplazará en el sentido en el que disminuya la cantidad de sustancias gaseosas presentes en el sistema para que disminuya así la presión del sistema.

En el caso de nuestro equilibrio y según lo razonado anteriormente, el desplazamiento que se provocará será hacia la izquierda, es decir, hacia la formación de reactivos, por lo tanto el rendimiento de la reacción disminuirá.

3. a) Establecemos el equilibrio de acidez del ácido acético y la tabla que permite relacionar las concentraciones iniciales y en el equilibrio de todas las especies:

	CH_3COOH	+	H_2O	\rightleftharpoons	CH_3COO^-	+	H_3O^+
$c_0 \text{ (mol/L)}$	y		_____		0		0
$c_{\text{eq}} \text{ (mol/L)}$	$y - x$		_____		x		x

(llamamos x a la concentración de ácido acético que se consume hasta que se alcanza el estado de equilibrio). Según expone el enunciado, el pH de la disolución debe ser de 5. Así pues:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = x \text{ mol/L} \Rightarrow x = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

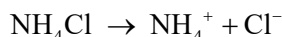
Aplicamos ahora la ecuación de la constante de acidez del ácido, que es la constante que corresponde al equilibrio planteado, y sustituimos todo lo que conocemos:

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}}; \quad 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{y - x} = \frac{(10^{-5})^2}{y - 10^{-5}} = \frac{10^{-10}}{y - 10^{-5}}$$

$$y = \frac{10^{-10}}{1,8 \cdot 10^{-5}} + 10^{-5} = 1,56 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

(es la concentración que deberá tener el ácido acético para que el pH de la disolución sea de 5).

b) El cloruro de amonio, NH_4Cl es una sal que en agua se disocia totalmente en sus iones, NH_4^+ y Cl^- :



(La concentración de cada ion en la disolución será la misma que la concentración de la disolución de sal, atendiendo a la estequiometría de la disociación).

El ión amonio, NH_4^+ , es un ácido débil (es el ácido conjugado del amoníaco, que es una base débil). Su equilibrio de acidez es:



El ión Cl^- no presenta comportamiento ácido-base, ya que no tiene iones H^+ para ceder al agua y actuar como ácido, ni tampoco puede actuar como bases, ya que no puede reaccionar con el agua para captar un ión H^+ y formar HCl porque el HCl es ácido fuerte. Por lo tanto, el pH de una disolución de cloruro de amonio vendrá dado por la hidrólisis del ión amonio.

Establecemos el equilibrio de acidez del ion amonio y la tabla que permite relacionar las concentraciones iniciales y en el equilibrio de todas las especies:

	NH_4^+	+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_3	+	H_3O^+
c_0 (mol/L)	y		_____		0		0
c_{eq} (mol/L)	$y - x$		_____		x		x

(llamamos x a la concentración de ion amonio que se consume hasta que se alcanza el estado de equilibrio).

b) Según indica el enunciado, el pH de esta disolución debe ser también de 5. Así pues:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = x \text{ mol/L} \Rightarrow x = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Calculamos ahora el valor de la constante de acidez del ión amonio, a partir de la constante de basicidad del amoníaco que da el enunciado, utilizando la relación entre la constante K_a de un ácido y la constante K_b de su base conjugada, que viene dada por la expresión:

$$K_a K_b = K_w = 10^{-14} \Rightarrow K_a = \frac{10^{-14}}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,556 \cdot 10^{-10}$$

Aplicamos ahora la ecuación de la constante de acidez y sustituimos todo lo que conocemos:

$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{NH}_3]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}}; \quad 5,556 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot x}{y - x} = \frac{(10^{-5})^2}{y - 10^{-5}} = \frac{10^{-10}}{y - 10^{-5}}$$

De donde se obtiene el valor de y :

$$y = \frac{10^{-10}}{5,556 \cdot 10^{-10}} + 10^{-5} = 0,18 \text{ mol/L}$$

(es la concentración que deberá tener la disolución de cloruro de amonio para que el pH de la disolución sea de 5).

4. a) Para que una reacción redox sea espontánea, el potencial de reducción estándar del par que participa en la semirreacción de reducción debe ser mayor que el potencial de reducción estándar del par que participa en la semirreacción de oxidación:

$$E^\circ(\text{reducción}) > E^\circ(\text{oxidación}) \rightarrow E^\circ(\text{reacción redox}) = E^\circ(\text{reducción}) - E^\circ(\text{oxidación}) > 0$$

De esta manera, la variación de energía libre de la reacción será negativa, que es la condición de espontaneidad para cualquier reacción química.

$$\Delta G^\circ_{\text{reacción redox}} = -nFE^\circ_{\text{reacción redox}}$$

b) Para evitar la oxidación del hierro metálico, Fe, a hierro(II), Fe^{2+} , se deben utilizar metales más propensos a la oxidación (con más tendencia a oxidarse) que el Fe. Por lo tanto deben ser metales cuyo par presente un potencial estándar de reducción MENOR que el del Fe.

Así pues, observando los valores de los E° proporcionados por el enunciado, podremos utilizar como metal de sacrificio el magnesio, que es el único metal propuesto cuyo par cumple el requisito planteado.

5. a) El nombre de la molécula propuesta es ácido 5-aminopentanoico.

b) Un isómero de posición sería $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, ácido 4-aminopentanoico.

Un isómero de cadena sería $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, ácido 4-amino-3-metilbutanoico.

c) La reacción de obtención del Poliestireno (PS) es, a partir del monómero, el estireno ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH}_2$):

