

## OPCIÓN A

**PROBLEMA 1.-** La reacción de la hidracina,  $N_2H_4$ , con el peróxido de hidrógeno,  $H_2O_2$ , se usa en la propulsión de cohetes. La reacción ajustada que tiene lugar es:



a) **Calcula la entalpía de formación estándar de la hidracina.**

b) **Calcula el volumen total, en litros, de los gases formados al reaccionar 320 g de hidracina con la cantidad adecuada de peróxido de hidrógeno a 600 °C y 650 mm Hg.**

**DATOS:**  $\Delta H_f^0 [H_2O_2(l)] = -187,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^0 [H_2O(g)] = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $A_r(H) = 1 \text{ u}$ ;  $A_r(O) = 16 \text{ u}$ ;  $A_r(N) = 14 \text{ u}$ ;  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$ .

Solución:

a) La entalpía de formación estándar de la hidracina, puede obtenerse a partir de las entalpías de reacción y las de formación del agua oxigenada y agua, pues la del nitrógeno, por ser un elemento, su entalpía de formación es cero. La expresión que se utiliza es:

$$\begin{aligned} \Delta H_r^0 &= \sum a \cdot \Delta H_f^0 \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^0 \text{ reactivos} = 4 \cdot \Delta H_f^0 H_2O(g) - \Delta H_f^0 N_2H_4(l) - 2 \cdot \Delta H_f^0 H_2O_2(l) \Rightarrow \\ \Rightarrow -642,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} &= 4 \cdot (-241,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - \Delta H_f^0 N_2H_4(l) - 2 \cdot (-187,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow \\ \Rightarrow \Delta H_f^0 N_2H_4(l) &= 4 \cdot (-241,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \cdot (-187,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 642,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 50,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

b) Los moles de  $N_2$  y  $H_2O$ , ambas sustancias gaseosas, se determinan a partir de los moles de  $N_2H_4(l)$  introducidos en el reactor, y aplicando a ambos la ecuación de los gases ideales se calcula el volumen, que sumados proporciona el volumen total que se desprende en la reacción.

Los moles de  $N_2$  y  $H_2O$  se hallan, separadamente, multiplicando la masa de  $N_2H_4(l)$  por el factor de conversión mol-gramos y por la relación estequiométrica moles de  $N_2$ -moles  $N_2H_4$  y moles  $H_2O$ -moles de  $N_2H_4$ .

$$320 \text{ g } N_2H_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } N_2H_4}{32 \text{ g } N_2H_4} \cdot \frac{1 \text{ mol } N_2}{1 \text{ mol } N_2H_4} = 10 \text{ moles de } N_2;$$

$$320 \text{ g } N_2H_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } N_2H_4}{32 \text{ g } N_2H_4} \cdot \frac{4 \text{ moles } H_2O}{1 \text{ mol } N_2H_4} = 40 \text{ moles } H_2O.$$

Aplicando a los moles totales, 50, la ecuación de estado de los gases ideales en las condiciones pedidas, despejando el volumen y sustituyendo las demás variables por sus valores, se obtiene el valor del volumen total de los gases desprendidos:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{50 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 873 \text{ K}}{650 \frac{\text{mm Hg}}{760 \text{ mm Hg}} \cdot 1 \text{ atm}} = 4.185 \text{ L}$$

**Resultado:** a)  $\Delta H_f^0 N_2H_4(l) = 50,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; b)  $V = 4.185 \text{ L}$ .

**CUESTIÓN 2.-** Considera el siguiente equilibrio:  $3 \text{ Fe}(s) + 4 \text{ H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(s) + 4 \text{ H}_2(g)$ .  $\Delta H = -150,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Explica cómo afecta, cada una de las siguientes modificaciones, a la cantidad de  $H_2(g)$  presente en la mezcla en equilibrio:

a) **Elevar la temperatura de la mezcla.**

b) **Introducir más  $H_2O(g)$ .**

c) **Eliminar  $Fe_3O_4(s)$  a medida que se va produciendo.**

d) **Aumentar el volumen del recipiente en el que se encuentra la mezcla en equilibrio (manteniendo constante la temperatura).**

e) **Adicionar a la mezcla en equilibrio un catalizador adecuado.**

Solución:

a) La reacción se produce con desprendimiento de calor, lo que pone de manifiesto que se trata de una reacción exotérmica. Si a esta reacción se le comunica calor elevando la temperatura, es obvio que el sistema evoluciona absorbiendo el calor suministrado realizando la reacción endotérmica, por lo que el equilibrio se desplaza hacia la izquierda disminuyendo la cantidad de hidrógeno presente.

b) Si se introduce más cantidad de  $H_2O$  (g), se aumenta su concentración, el sistema incrementa la reacción entre el  $H_2O$  y el Fe para producir más  $Fe_3O_4$  y  $H_2$  hasta lograr un nuevo equilibrio, por lo que aumenta la cantidad de  $H_2$  en el equilibrio.

c) Si se elimina  $Fe_3O_4$  del medio de reacción, el sistema aumenta el consumo de Fe y  $H_2O$  para producir más cantidad de  $Fe_3O_4$  y  $H_2$ , por lo que el equilibrio se desplaza hacia la derecha incrementando la cantidad de  $H_2$ .

d) Si se aumenta el volumen del recipiente, manteniendo constante la temperatura, se produce una disminución de la concentración de los gases y, en consecuencia una disminución del número de moléculas por unidad de volumen. Por ser el número de moléculas y moles el mismo en ambos miembros de la ecuación, el cambio de volumen no afecta al equilibrio.

e) Si se introduce un catalizador adecuado en el sistema el equilibrio no se modifica, pues el catalizador sólo actúa sobre la energía de activación de los reactivos, provocando que la reacción transcurra más rápida, si es positivo, o más lenta, si es negativo.

**PROBLEMA 2.- El ácido benzoico,  $C_6H_5COOH$ , es un ácido monoprótico débil que se utiliza como conservante (E-210) en alimentación. Se dispone de 250 mL de disolución de ácido benzoico que contiene 3,05 g de éste ácido.**

a) **Calcula el pH de ésta disolución.**

b) **Calcula el pH de la disolución resultante cuando se añaden 90 mL de agua destilada a 10 mL de la disolución de ácido benzoico.**

**DATOS:  $K_a(C_6H_5COOH) = 6,4 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ ;  $A_r(H) = 1$  u;  $A_r(C) = 12$  u;  $A_r(O) = 16$  u.**

**Solución:**

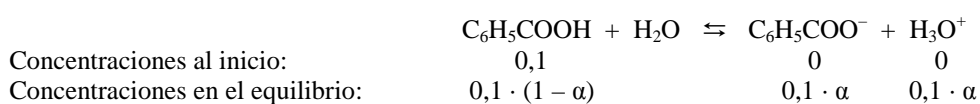
$$M(C_6H_5COOH) = 122 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) La concentración de la disolución se obtiene determinando los moles de ácido y dividiéndolos entre el volumen. Para ello, se multiplican los gramos de ácido por el factor de conversión mol-gramos, y el resultado obtenido se divide entre el volumen de disolución:

$$3,05 \cancel{\text{ g } C_6H_5COOH} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_6H_5COOH}{122 \cancel{\text{ g } C_6H_5COOH}} = 0,025 \text{ moles, y la concentración molar de la disolución es:}$$

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,025 \text{ moles}}{0,250 \text{ L}} = 0,1 \text{ M.}$$

Llamando  $\alpha$  al grado de disociación, las concentraciones de las distintas especies al inicio y en el equilibrio son:



Llevando estos valores de concentración a la constante ácida del benzoico, despreciando  $\alpha$  frente a 1 y operando, se tiene para  $\alpha$  el valor:

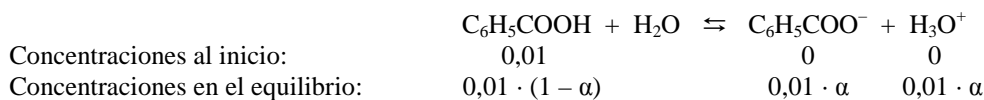
$$K_a = \frac{[C_6H_5COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]} \Rightarrow 6,4 \cdot 10^{-5} = \frac{0,1^2 \cdot \alpha^2}{0,1 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{6,4 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 0,025 = 2,5 \%$$

Luego, la concentración de iones oxonio,  $H_3O^+$ , es:  $[H_3O^+] = 0,1 \cdot 0,025 = 0,0025 \text{ M}$ , y el pH de la disolución es:  $\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log 0,0025 = 2,6$ .

b) Los moles de ácido benzoico en los 10 mL de disolución se obtienen aplicando la definición de molaridad:  $M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} \Rightarrow \text{moles} = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \cancel{\text{L}}^{-1} \cdot 0,010 \cancel{\text{ L}} = 0,001 \text{ moles}$ , y al añadir

90 mL de agua a los 10 mL de disolución que contienen estos 0,001 moles de ácido, la concentración de la nueva disolución obtenida es:  $M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,001 \text{ moles}}{0,1 \text{ L}} = 0,01 \text{ M}.$

Llamando ahora  $\alpha'$  al grado de disociación, las concentraciones de las distintas especies al inicio y en el equilibrio son:



Llevando estos valores de concentración a la constante ácida del benzoico, despreciando  $\alpha'$  frente a 1 y operando, se tiene para  $\alpha$  el valor:

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} \Rightarrow 6,4 \cdot 10^{-5} = \frac{0,01^2 \cdot \alpha^2}{0,01 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{6,4 \cdot 10^{-5}}{0,01}} = 0,08 = 8 \%$$

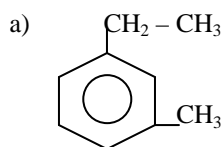
Luego, la concentración de iones oxonio,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , es:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,01 \cdot 0,08 = 0,0008 \text{ M}$ , y el pH de la disolución es:  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,0008 = 3,09$ .

**Resultado: a) pH = 2,6; b) pH = 3,09.**

**CUESTIÓN 3.- Formula o nombra, según corresponda, los siguientes compuestos:**

- a) 1-etil-3-metilbenceno;    b) 2-metil-2-propanol;    c) 2-metilpropanoato de etilo;    d) Hidrógenofosfato de calcio;    e) sulfito sódico;    f)  $\text{CuCN}$ ;    g)  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ;    h)  $\text{ClCH} = \text{CH} - \text{CH}_3$ ;    i)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ ;    j)  $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_3$ .

Solución:



- b)  $\text{CH}_3 - \text{OHC}(\text{CH}_3) - \text{CH}_3$ ;    c)  $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ ;  
d)  $\text{CaHPO}_4$ ;    e)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ;    f) Cianuro de cobre (I);  
g) Nitrato de mercurio (II);    h) 1,1-cloropropeno;    i) dietiléter  
j) 2,5-dimetil-3-hexanona.

### OPCIÓN B

**CUESTIÓN 1.- Considera los elementos A, B y C de números atómicos 10, 11 y 12, respectivamente, y responde, razonadamente, a las siguientes cuestiones:**

- a) Asigna los valores siguientes, correspondientes a la primera energía de ionización, a cada uno de los elementos del enunciado:  $496,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $738,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $2070 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  
b) Indica el ión más probable que formarán los elementos B y C, y justifica cuál de ellos tendrá mayor radio iónico.

Solución:

a) La energía de ionización es una propiedad periódica que aumenta al avanzar en un período (el electrón más externo se va situando en el mismo nivel energético, y al aumentar la carga nuclear y ser menor la distancia electrón-núcleo, las fuerzas atractivas sobre el último electrón va aumentando y se necesita más energía para arrancarlo), y disminuye al bajar en un grupo (el electrón se va situando en niveles cada vez más alejado del núcleo y, aunque aumenta la carga nuclear, al ser mayor la distancia último electrón-núcleo, la fuerza atractiva disminuye y en consecuencia, se necesita menor cantidad de energía para arrancar el electrón).

De los números atómicos se deduce que el elemento A es el neón, el B es el sodio y el C el magnesio, por lo que al gas noble, con configuración electrónica completa, le corresponde el valor más elevado, el de  $2.070 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; al alcalino con un solo electrón en su último nivel energético el valor más bajo, el de  $496,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  y al alcalinotérreo, con su último nivel 2s lleno, el de valor intermedio,  $738,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

b) El elemento B, sodio, con un electrón en su nivel más externo,  $3s^1$ , sólo puede producir el ión estable  $\text{B}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , mientras que el elemento C, magnesio, con dos electrones en su último nivel energético,  $3s^2$ , el ión más estable que forma es el  $\text{C}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ .

El radio atómico es una propiedad periódica que disminuye al avanzar en un período (aumenta la carga nuclear y el electrón más externo se ubica en el mismo nivel energético, por lo que la fuerza de atracción núcleo-electrón va incrementándose y, en consecuencia, la distancia que los separa, el radio atómico, disminuye), y aumenta al bajar en un grupo (el electrón se va situando en niveles energéticos cada vez más alejado del núcleo, y aunque aumenta la carga nuclear, la fuerza núcleo-electrón más externo es cada vez más débil y, por ello, el radio atómico es mayor).

Como los cationes tienen menos electrones que el átomo neutro, el último electrón se encuentra sometido a una fuerza atractiva mayor, siendo esta la razón por la que el radio del catión es menor que el de átomo neutro. El  $\text{Mg}^{2+}$  tiene un electrón menos que el  $\text{Na}^+$  y una mayor carga nuclear, por lo que la fuerza atractiva núcleo-electrón más externo es más fuerte y en consecuencia, su radio iónico es menor que el del ión  $\text{Na}^+$ . También se puede emplear el criterio periódico: por encontrarse los elementos Na y Mg en el mismo período y el Mg más a la derecha, su radio iónico es más pequeño que el del Na.

**PROBLEMA 1.- En medio ácido, el ión clorato,  $\text{ClO}_3^-$ , oxida al hierro (II) según la siguiente reacción no ajustada:  $\text{ClO}_3^- (\text{ac}) + \text{Fe}^{2+} (\text{ac}) + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}^- (\text{ac}) + \text{Fe}^{3+} (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$ .**

a) **Escribe y ajusta la correspondiente reacción.**

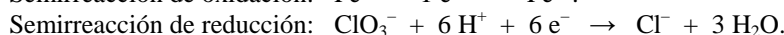
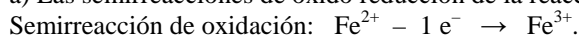
b) **Determina el volumen de una disolución de clorato de potasio ( $\text{KClO}_3$ ) 0,6 M necesario para oxidar 100 g de cloruro de hierro (II),  $\text{FeCl}_2$ , cuya pureza es del 90 % en peso.**

**DATOS:  $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{Fe}) = 55,8 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$ ;  $A_r(\text{K}) = 39,1 \text{ u}$ .**

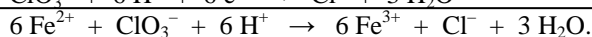
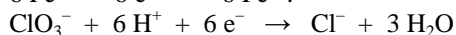
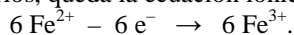
Solución:

$$M(\text{FeCl}_2) = 126,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad M(\text{KClO}_3) = 122,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

a) Las semirreacciones de oxidación-reducción de la reacción son:



Multiplicando por 6 la semirreacción de oxidación para igualar los electrones y sumándolas para eliminarlos, queda la ecuación iónica ajustada:



b) Si la pureza del cloruro de hierro (II) es del 90 %, los gramos reales de dicho cloruro en los 100 g impuros son 90 g, que multiplicándolos por el factor de conversión mol-gramos proporcionan los moles de cloruro de que se parte:

$$90 \text{ g FeCl}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol FeCl}_2}{126,8 \text{ g FeCl}_2} = 0,71 \text{ moles de FeCl}_2.$$

Como la estequiometría de la reacción indica que un mol de  $\text{KClO}_3$  reaccionan con 6 moles de  $\text{FeCl}_2$ , los moles necesarios de  $\text{KClO}_3$  para reaccionar con los 0,71 moles de  $\text{FeCl}_2$ , serán 6 veces menos,

es decir: moles de necesarios de  $\text{KClO}_3 = \frac{0,71 \text{ moles}}{6} = 0,118 \text{ moles de KClO}_3$ , que son los moles que han

de estar disueltos en el volumen que se tome de disolución 0,6 M. Luego, aplicando la definición de molaridad, despejando el volumen, sustituyendo los valores de las variables conocidas y operando, sale el

$$\text{valor: } M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} \Rightarrow V = \frac{\text{moles}}{M} = \frac{0,118 \text{ moles}}{0,6 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,1967 \text{ L} = 196,7 \text{ mL}.$$

**Resultado: b)  $V = 196,7 \text{ mL}$ .**

**CUESTIÓN 2.- Se prepara una pila voltaica formada por electrodos  $\text{Ni}^{2+}(\text{ac})/\text{Ni}(\text{s})$  y  $\text{Ag}^+(\text{ac})/\text{Ag}(\text{s})$  en condiciones estándar.**

a) **Escribe la semirreacción que ocurre en cada electrodo así como la reacción global ajustada.**

b) **Explica qué electrodo actúa de ánodo y cuál de cátodo y calcula la diferencia de potencial que proporcionará la pila.**

**DATOS:  $E^0 [\text{Ni}^{2+}(\text{ac})/\text{Ni}(\text{s})] = -0,23 \text{ V}$ ;  $E^0 [\text{Ag}^+(\text{ac})/\text{Ag}(\text{s})] = 0,80 \text{ V}$ .**

Solución:

a) En las pilas electroquímicas o voltaicas, el ánodo lo constituye siempre el par de potencial estándar de reducción más negativo o menos positivo, mientras que el cátodo lo forma siempre el par con potencial estándar de reducción más positivo o menos negativo. Luego, en la pila que se forma se produce en el ánodo la semirreacción de oxidación:  $\text{Ni} - 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ , mientras que en el cátodo la semirreacción que se produce es la de reducción:  $\text{Ag}^+ + 1 \text{ e}^- \rightarrow \text{Ag}$ .

Para igualar los electrones puestos en juego se multiplica la semirreacción de reducción por 2 y se suman para eliminarlos, quedando la reacción iónica ajustada:

