UNIVERSIDADES PÚBLICAS DE LA COMUNIDAD DE MADRID
PRUEBA DE ACCESO A LAS ENSEÑANZAS UNIVERSITARIAS OFICIALES DE GRADO
Curso 2009-2010

MATERIA: QUÍMICA. Fase de modalidad

INSTRUCCIONES GENERALES Y VALORACIÓN

La prueba consta de dos opciones, A y B, y el alumno deberá optar por una de las opciones y resolver las tres cuestiones y los dos problemas planteados en ella, sin que pueda elegir cuestiones o problemas de diferentes opciones. 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.**

OPCIÓN A

Cuestión 1A. Una reacción química del tipo A (g) → B (g) + C (g) tiene a 25 ºC una constante cinética $k = 5\times10^{12}\ L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$. Conteste razonadamente a las siguientes preguntas:

a) ¿Cuál es el orden de la reacción anterior?
b) ¿Cómo se modifica el valor de la constante k si la reacción tiene lugar a una temperatura inferior?
c) ¿Por qué no coincide el orden de reacción con la estequiometría de la reacción?
d) ¿Qué unidades tendría la constante cinética si la reacción fuera de orden 1?

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

a. Para una reacción de orden n, las unidades de la constante de velocidad son:

$$[k] = \frac{[v]}{[\text{Concentración}]^n} = \frac{mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}}{\left(mol\cdot L^{-1}\right)^n} = mol^{1-n}\cdot L^{n-1}\cdot s^{-1}$$

Comparando con las unidades de la constante:

$$[k] = mol^{-1}\cdot L^{1}\cdot s^{-1} = mol^{1-n}\cdot L^{n-1}\cdot s^{-1}\begin{cases} mol: 1-n=-1 \\ Litros: n-1=1 \end{cases}: n=2$$

El orden de la reacción es 2.

b. Según la ecuación de Arrhenius $\left(k = A\cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}\right)$, la constante de velocidad es directamente exponencial a la temperatura, si la T disminuye, el valor de la constante también disminuye.

c. Los coeficientes estequiométricos de la reacción coinciden con los órdenes parciales de reacción para reacciones elementales, en los demás casos los órdenes parciales se calculan empíricamente. En el caso propuesto, los órdenes no coinciden porque la reacción no es elemental.

d. Las unidades de la constante de velocidad vienen dadas por la expresión:

$$[k] = \frac{[v]}{[\text{Concentración}]^n} = \{n=1\}\frac{mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}}{\left(mol\cdot L^{-1}\right)^1} = s^{-1}$$

Cuestión 2A.- Para una disolución acuosa de un ácido HA de $K_a = 10^{-5}$, justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

a) Cuando se neutraliza con una base, el pH es diferente a 7.
b) Cuando se duplica la concentración de protones de la disolución, su pH se reduce a la mitad.
c) La constante de acidez de HA es menor que la constante de basicidad de su base conjugada.
d) Si se diluye la disolución del ácido, su grado de disociación permanece constante.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

a. **Verdadero.** Al neutralizar el ácido se libera su base conjugada, que por proceder de un ácido débil se comporta como base conjugada fuerte y se hidroliza, liberando OH^- y proporcionando un pH > 7

$$HA + BOH \rightarrow A^-\ (aq) + B^+\ (aq) + H_2O$$

$$A^- + H_2O \rightarrow HA + OH^- \Rightarrow pH > 7$$

b. **Falso.** La relación entre la concentración de protones y el pH es logarítmica

$$pH = -\log\left|H_3O^+\right|$$

Si duplicamos la concentración de protones:

$$pH_2 = -\log\left|2\cdot\left|H_3O^+\right|\right| = -\log\left|H_3O^+\right| + (-\log 2) = pH - \log 2$$

c. **Falso.** El producto de la constante de un ácido por la constante de su base conjugada es igual a la constante de ionización del agua ($K_w = 10^{-14}$).

- Ácido: $HA + H_2O \leftrightarrow A^- + H_3O^+ : K_a = \dfrac{\left|A^-\right|\cdot\left|H_3O^+\right|}{\left|HA\right|}$
- Base conjugada: $A^- + H_2O \leftrightarrow HA + OH^- : K_b = \dfrac{\left|HA\right|\cdot\left|OH^-\right|}{\left|A^-\right|}$

$$K_a \cdot K_b = \frac{\left|A^-\right|\cdot\left|H_3O^+\right|}{\left|HA\right|}\cdot\frac{\left|HA\right|\cdot\left|OH^-\right|}{\left|A^-\right|} = \left|H_3O^+\right|\cdot\left|OH^-\right| = K_w = 10^{-14}$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$$

$$K_a = 10^{-5} > K_b = 10^{-9}$$

d. **Falso.** Al diluir un ácido débil aumenta su grado de disociación.
Por tratarse de un ácido débil, y despreciando α frente a 1, se obtiene la relación:

$$K_a = c_o \cdot \alpha^2 \quad : \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_o}}$$

Si c_o disminuye, su grado de disociación aumenta.

Cuestión 3A.- Para los pares redox: Cl_2/Cl^-, I_2/I^- y Fe^{3+}/Fe^{2+}:

a) Indique los agentes oxidantes y reductores en cada caso.
b) Justifique si se producirá una reacción redox espontánea al mezclar Cl_2 con una disolución de KI.
c) Justifique si se producirá una reacción redox espontánea al mezclar I_2 con una disolución que contiene Fe^{2+}.
d) Para la reacción redox espontánea de los apartados b) y c), ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción y la reacción iónica global.

Datos. Eº (Cl_2/Cl^-) = 1,36 V; Eº (I_2/I^-) = 0,53 V; Eº (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 V.
Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos

Solución.

a. **Oxidante:** toda especie química que **capta electrones**, y por consiguiente disminuye su carga positiva o aumenta la negativa.

Reductor: toda especie química que **cede electrones**, y por consiguiente aumenta su carga positiva o disminuye la negativa.

Los pares red-ox siempre se dan en el sentido de reducción Eº (Oxidante/Reductor).

- Cl_2/Cl^-: $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^- \begin{cases} \text{Oxidante}: Cl_2 \\ \text{Reductor}: Cl^- \end{cases}$
- I_2/I^-: $I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^- \begin{cases} \text{Oxidante}: I_2 \\ \text{Reductor}: I^- \end{cases}$

- Fe^{3+}/Fe^{2+}: $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \begin{cases} \text{Oxidante}: Fe^{3+} \\ \text{Reductor}: Fe^{2+} \end{cases}$

b. Como en todo proceso, una reacción es espontánea si $\Delta G < 0$. En las reacciones Red-Ox, la energía libre se relaciona con el potencial según:

$$\Delta G = -nFE: \begin{cases} E > 0 \Rightarrow \Delta G < 0: \text{ Reacción espontánea} \\ E < 0 \Rightarrow \Delta G > 0: \text{ Reacción no espontánea} \end{cases}$$

El potencial de una reacción se puede obtener restando al potencial del proceso de reducción el potencial de proceso de oxidación.

Si mezclamos cloro molecular (Cl_2) con una disolución de yoduro $\left(KI \xrightarrow{H_2O} K^+(aq) + I^-(aq)\right)$, el cloro se reducirá y el ioduro se oxidará, siendo su potencial:

$$E^o = E^o\left(Cl_2 / Cl^-\right) - E^o\left(I_2 / I^-\right) = 1{,}36 - 0{,}53 = 0{,}83 \text{ v} > 0 \quad \textbf{Espontánea}.$$

c. Si mezclamos I_2 con Fe^{2+}, el I_2 se reduce a I^- mientras que el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+}.

$$E^o = E^o\left(I_2 / I^-\right) - E^o\left(Fe^{3+} / Fe^{2+}\right) = 0{,}53 - 0{,}77 = -0{,}24 \text{ v} < 0 \quad \textbf{No espontánea}.$$

d. **Reducción:** $\mathbf{Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-}$
Oxidación: $\mathbf{2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-}$
Iónica global: $\mathbf{Cl_2 + 2I^- \rightarrow 2Cl^- + I_2}$

Problema 1A.- Los combustibles de automóvil son mezclas complejas de hidrocarburos. Supongamos que la gasolina responde a la fórmula C_9H_{20}, cuyo calor de combustión es $\Delta Hc = -6160$ kJ mol^{-1}, mientras que el gasoil responde a la fórmula $C_{14}H_{30}$, cuyo calor de combustión es $\Delta Hc = -7940$ kJ·mol^{-1}.

a) Formule las reacciones de combustión de ambos compuestos y calcule la energía liberada al quemar 10 L de cada uno.

b) Calcule la masa de dióxido de carbono liberada cuando se queman 10 L de cada uno.

Datos. Masas atómicas: C = 12; H = 1; 0 = 16. Densidades: gasolina = 718 g·L^{-1}; gasoil = 763 g·L^{-1}

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

Solución.

a. Se trata de ajustar reacciones de combustión de hidrocarburos.

1. Se ajusta el carbono con el CO_2:

Gasolina: C_9H_{20} (l) + O_2 (g) → **9** CO_2 (g) + H_2O (l)
Gasoil: $C_{14}H_{30}$ (l) + O_2 (g) → **14** CO_2 (g) + H_2O (l)

2. Se el hidrógeno con el H_2O:

Gasolina: C_9H_{20} (l) + O_2 (g) → 9 CO_2 (g) + **10** H_2O (l)
Gasoil: $C_{14}H_{30}$ (l) + O_2 (g) → 14 CO_2 (g) + **15** H_2O (l)

3. Se ajusta el oxígeno con el O_2:

Gasolina: C_9H_{20} (l) + **14** O_2 (g) → 9 CO_2 (g) + 10 H_2O (l)
Gasoil: $C_{14}H_{30}$ (l) + **21,5** O_2 (g) → 14 CO_2 (g) + 15 H_2O (l)

Conocido el calor de combustión para la gasolina y el gasoil por mol de combustible, se puede calcular la energía desprendida al quemar 10 L de cada combustible.

$$\Delta Q = n(\text{Combustible}) \cdot \Delta H_C$$

Para la **gasolina**:

$$\left.\begin{array}{r} V = 10 \text{ L} \\ d = 718 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \end{array}\right\} : m(\text{Gasolina}) = V \cdot d = 10 \text{ L} \cdot 718 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 7180 \text{ g}$$

$$n(\text{Gasolina}) = \frac{m(\text{Gasolina})}{M(\text{Gasolina})} = \left\{ M(C_9H_{20}) = 9 \cdot 12 + 20 \cdot 1 = 128\ {}^{g}\!/_{mol} \right\} = \frac{7180\ g}{128\ {}^{g}\!/_{mol}} = 56{,}09\ mol$$

$$\Delta Q = n(\text{Gasolina}) \cdot \Delta H_C(\text{Gasolina}) = 56{,}09\ mol \cdot 6160\ kJ \cdot mol^{-1} = 345\,537\ kJ$$

Para el **gasoil**:

$$\left.\begin{array}{r} V = 10\ L \\ d = 763\ g \cdot L^{-1} \end{array}\right\} : m(\text{Gasoil}) = V \cdot d = 10\ L \cdot 763\ g \cdot L^{-1} = 7630\ g$$

$$n(\text{Gasoil}) = \frac{m(\text{Gasoil})}{M(\text{Gasoil})} = \left\{ M(C_{14}H_{30}) = 14 \cdot 12 + 30 \cdot 1 = 198\ {}^{g}\!/_{mol} \right\} = \frac{7630\ g}{198\ {}^{g}\!/_{mol}} = 38{,}54\ mol$$

$$\Delta Q = n(\text{Gasoil}) \cdot \Delta H_C(\text{Gasoil}) = 38{,}54\ mol \cdot 7940\ kJ \cdot mol^{-1} = 305\,970{,}7\ kJ$$

b. Se puede hacer de dos formas:

- Por estequiometria:
  - **Gasolina:**

$$C_9H_{20}\ (l) + 14\ O_2\ (g) \rightarrow 9\ CO_2\ (g) + 10\ H_2O\ (l)$$

$$\frac{CO_2}{C_9H_{20}} = \frac{9}{1} \Rightarrow n(CO_2) = 9 \cdot n(C_9H_{20}) = 9 \cdot 56{,}09 = 504{,}8\ mol$$

$$m(CO_2) = n(CO_2) \cdot M(CO_2) = 504{,}8\ mol \cdot 44\ {}^{g}\!/_{mol} = 22\,211{,}6\ g <> 22{,}2\ kg\ CO_2$$

  - **Gasoil**:

$$C_{14}H_{30}\ (l) + 21{,}5\ O_2\ (g) \rightarrow 14\ CO_2\ (g) + 15\ H_2O\ (l)$$

$$\frac{CO_2}{C_{14}H_{30}} = \frac{14}{1} \Rightarrow n(CO_2) = 14 \cdot n(C_{14}H_{300}) = 14 \cdot 38{,}54 = 539{,}56\ mol$$

$$m(CO_2) = n(CO_2) \cdot M(CO_2) = 539{,}56\ mol \cdot 44\ {}^{g}\!/_{mol} = 23\,740{,}6\ g <> 23{,}7\ kg\ CO_2$$

- Por factores de conversión:
  - **Gasolina:**

$$m(CO_2) = 7180\ g\ C_9H_{20} \cdot \frac{9 \cdot 12\ g\ C}{128^{*}\ g\ C_9H_{20}} \cdot \frac{44\ g\ CO_2}{12\ g\ C} = 22\,213\ g\ CO_2 <> 22{,}2\ kg\ CO_2$$

* Masa molecular de C_9H_{20} = 9 · 12 + 20 · 1 = 128 g

  - **Gasoil:**

$$m(CO_2) = 7630\ g\ C_{14}H_{30} \cdot \frac{14 \cdot 12\ g\ C}{198^{*}\ g\ C_{14}H_{30}} \cdot \frac{44\ g\ CO_2}{12\ g\ C} = 23\,738\ g\ CO_2 <> 23{,}7\ kg\ CO_2$$

* Masa molecular de $C_{14}H_{30}$ = 14 · 12 + 30 · 1 = 198 g

Problema 2A.- Se parte de 150 gramos de ácido etanoico, y se quieren obtener 176 gramos de etanoato de etilo por reacción con etanol.

a) Escriba la reacción de obtención del etanoato de etilo indicando de qué tipo es.
b) Sabiendo que K_c vale 5, calcule los gramos de alcohol que hay que utilizar.
c) Calcule las fracciones molares de cada uno de los 4 compuestos presentes en el equilibrio.

Datos. Masas atómicas: C = 12; O = 16; H = 1

Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

Solución.

a. Reacción de esterificación. Adición con eliminación

$$\underset{\text{Ac. Etanoico}}{CH_3-COOH} + \underset{\text{Etanol}}{CH_3-CH_2OH} \leftrightarrow \underset{\text{Etanoato de etilo}}{CH_3-COO-CH_2-CH_3} + \underset{\text{Agua}}{H_2O}$$

b. Se trata de un equilibrio de esterificación en el que se conocen los moles iniciales del ácido, los moles en el equilibrio del ester y la constante de equilibrio. Si denominamos por x a los moles de alcohol

iniciales y por y, a los moles de ácido y alcohol que reaccionan, el cuadro de reacción queda de la siguiente forma:

$$n(\text{Ácido})_o = \frac{150\ g}{60\ g \cdot mol^{-1}} = 2{,}5\ mol \qquad n(\text{Ester})_o = \frac{176\ g}{88\ g \cdot mol^{-1}} = 2\ mol$$

	$C_2H_4O_2$	+ C_2H_6O	$\rightleftharpoons$ $C_4H_8O_2$	+ H_2O
C. Iniciales (mol)	2,5	x	—	—
C. Equilibrio (mol)	2,5 - y	x - y	y	y

Aplicando la ley de acción de masas al equilibrio:

$$K_c = \frac{|C_4H_8O_2| \cdot |H_2O|}{|C_2H_4O_2| \cdot |C_2H_6O|} = \frac{\frac{n(C_4H_8O_2)}{V} \cdot \frac{n(H_2O)}{V}}{\frac{n(C_2H_4O_2)}{V} \cdot \frac{n(C_2H_6O)}{V}} = \frac{n(C_4H_8O_2) \cdot n(H_2O)}{n(C_2H_4O_2) \cdot n(C_2H_6O)} = \frac{y \cdot y}{(2{,}5 - y) \cdot (x - y)}$$

Teniendo en cuenta que los moles en el equilibrio de $C_4H_8O_2$ son 2 (y = 2), y que $K_c = 5$:

$$5 = \frac{4}{0{,}5 \cdot (x - 2)}$$

Despejando se obtiene x = 3,6 mol de C_2H_6O. Conocidos los moles iniciales de etanol se calcula la masa.

$$m(C_2H_6O) = n(C_2H_6O) \cdot M(C_2H_6O) = 3{,}6\ mol \cdot 46\ \frac{g}{mol} = 165{,}6\ g$$

c. Conocidos los moles de todos los componentes en el equilibrio, se calculan las fracciones molares.

	$C_2H_4O_2$	+ C_2H_6O	$\rightleftharpoons$ $C_4H_8O_2$	+ H_2O
C. Equilibrio (mol)	0,5	1,6	2	2

$$\chi_i = \frac{n_i}{n_T}\ ;\ n_T = 0{,}5 + 1{,}6 + 2 + 2 = 6{,}1$$

$$\chi(C_2H_4O_2) = \frac{n(C_2H_4O_2)}{n_T} = \frac{0{,}5}{6{,}1} = 0{,}0820 \qquad \chi(C_4H_8O_2) = \frac{n(C_4H_8O_2)}{n_T} = \frac{2}{6{,}1} = 0{,}3279$$

$$\chi(C_2H_6O) = \frac{n(C_2H_6O)}{n_T} = \frac{1{,}6}{6{,}1} = 0{,}2623 \qquad \chi(H_2O) = \frac{n(H_2O)}{n_T} = \frac{2}{6{,}1} = 0{,}3279$$

OPCIÓN B

Cuestión 1B.- Considerando las moléculas H_2CO (metanal) y Br_2O (óxido de dibromo):

a) Represente su estructura de Lewis.1
b) Justifique su geometría molecular.
c) Razone si cada una de estas moléculas tiene o no momento dipolar.

Ambas moléculas son polares

Datos. Números atómicos: C (Z = 6); O (Z = 8); H (Z = 1); Br (Z = 35)

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

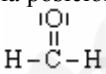
a. Para obtener la estructura de Lewis de una molécula es conveniente conocer los pares de electrones compartidos (forman enlace) y los pares de electrones solitarios. Si se denomina por D a los electrones disponibles en la molécula (suma del número de electrones de la capa de valencia de todos los átomos de la molécula), y N electrones necesarios (suma de los electrones que debería tener cada átomo para completar su octeto), el número de electrones compartidos (C) es la diferencia entre N y D, y los electrones solitarios (S) la diferencia entre D y C.

Para calcular estos tipos electrones es conveniente describir las configuraciones electrónicas de la capa de valencia de los átomos que forman la molécula.

- Metanal:

$$H_2CO:\left\{\begin{array}{l} H: 1s^1(1) \\ C: 2s^2p^2(4) \\ O: 2s^2p^4(6) \end{array}\right\}:\left\{\begin{array}{l} D: 2\cdot 1+4+6=12 \\ N: 2\cdot 2+8+8=20 \\ C=N-D=20-12=8(4\text{ enlaces}) \\ S=D-C=12-8=4(2\text{ pares}) \end{array}\right.$$

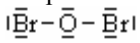
El átomo de mayor valencia (C) ocupa la posición central.



- Óxido de dibromo:

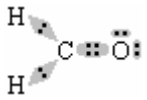
$$Br_2O:\left\{\begin{array}{l} Br: 4s^2p^5(7) \\ O: 2s^2p^4(6) \end{array}\right\}:\left\{\begin{array}{l} D: 2\cdot 7+6=20 \\ N: 2\cdot 8+8=24 \\ C=N-D=24-20=4(2\text{ enlaces}) \\ S=D-C=20-4=16(8\text{ pares}) \end{array}\right.$$

El átomo de mayor valencia (O) ocupa la posición central.

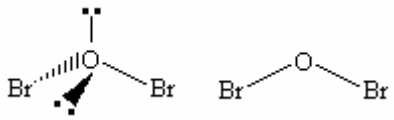


b. **Teoría de repulsión de electrones (RPECV)**, basada en que las nubes electrónicas que rodean al átomo central tienden a ocupar las posiciones que minimizan las repulsiones entre ellas. Para determinar la geometría es necesario calcular el número de direcciones electrónicas ó nubes electrónicas que rodean al átomo central y el número de núcleos a los que se une, según estos valores se elige la geometría adecuada

- H_2CO: $\left\{\begin{array}{l} \text{nº direcciones electrónicas} = 3 \\ \text{nº direcciones geométricas} = 3 \end{array}\right.$. Para minimizar las interacciones, los pares de enlace se disponen de forma trigonal plana. Luego la estructura molecular es trigonal con ángulos de enlace diferentes debido a que no son iguales todos los enlaces, el ángulo entre los hidrógenos es menor que los ángulos de enlace entre los hidrógenos y el oxígeno debido al doble enlace carbono-oxígeno.



- Br_2O: El átomo central (O) presenta dos pares de electrones de enlace y dos no compartidos. Para cuatro pares de electrones, el ICE predice una estructura molecular tetraédrica, la geometría de la molécula (es decir, la geometría de los átomos y enlaces) indica que solo necesita 2 direcciones, por lo tanto es angular. (ángulo Br – O – Br < 109.5°)

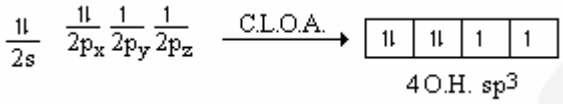


Teoría de orbitales híbridos.

- H_2CO: Triangular. $C: 2s^2p^2 \xrightarrow{\text{Prom. } e^-} 2s^1p_x^1p_y^1p_z^1 \xrightarrow{\text{Hibr}} (sp^2)^1(sp^2)^1(sp^2)^1p^1$

El carbono promociona sus electrones de valencia y forma tres orbitales híbridos del tipo sp^2 que utiliza para formar tres enlaces σ, uno con un orbital atómico del oxígeno con un electrón desapareado y los otros dos con los orbitales atómicos de los hidrógenos. El orbital atómico del carbono que no forma orbital híbrido, forma un enlace π con un orbital atómico tipo p del oxigeno. Molécula trigonal plana con ángulos de enlace entorno a 120º, siendo algo menor el ángulo entre los hidrógenos que los ángulos entre el hidrógeno y el oxígeno.

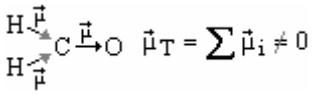
- Br_2O. El átomo de oxígeno forma híbridos sp^3 de geometría tetraédrica. Dos de los orbítales híbrido los emplea para depositar en ellos los dos pares de electrones no compartidos y los otros dos, ocupados por un electrón solitario los utiliza para formar enlaces σ con los átomos de bromo.



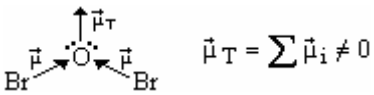
La geometría de la molécula es angular, con ángulo de enlace inferior 109º (tetraédrica) debido a la repulsión de los pares electrónicos no compartidos

c. La polaridad de una molécula viene determina por la polaridad de los enlaces que la forman, por la geometría de la molécula (debida al carácter vectorial del momento dipolar) y por la presencia de pares de electrones no compartido es en átomo central.

- H_2CO: El enlace C–H es muy poco polar debido a que $\chi(H) \approx \chi(C)$ siendo ligeramente mayor la del carbono, mientras que el enlace C–O es polar, por lo tanto la suma vectorial de los momentos dipolares no se anula, la molécula es polar.



- Br_2O: El enlace Br – O es polar, los momentos dipolares de los dos enlaces no se anulan por geometría. La molécula es polar, los pares de electrones no compartidos del átomo de S contribuyen a aumentar el carácter polar de la molécula.



Cuestión 2B.- El dióxido de nitrógeno es un gas de color rojizo que reacciona consigo mismo (se dimeriza) para dar lugar al tetraóxido de dinitrógeno, que es un gas incoloro. Se ha comprobado que una mezcla a 0 ºC es prácticamente incolora mientras que a 100 ºC tiene color rojizo. Teniendo esto en cuenta:

a) Escriba la reacción que tiene lugar.
b) Justifique si la reacción es exotérmica o endotérmica.
c) ¿Qué cambio de color se apreciará a 100 ºC si se aumenta la presión del sistema?
d) Justifique si se modificará el color de la mezcla si, una vez alcanzado el equilibrio, se añade un catalizador.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

a. $2\ NO_2\ (g) \leftrightarrow N_2O_4\ (g)$

b. Según los datos del enunciado, a 0 ºC la mezcla esta en la forma de tetraóxido de dinitrógeno (incoloro) y que al aumentar la temperatura se desplaza hacia la forma dióxido de nitrógeno (rojizo), es decir al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, luego hacia la izquierda es el sentido en el que se consume calor, que es lo que sucede en un sistema cuando se aumenta la temperatura

$$2\ NO_2\ (g) \leftrightarrow N_2O_4\ (g) + Q$$

$\Delta H < 0$ Reacción exotérmica

c. al aumentar la presión el equilibrio se desplaza hacia donde menor volumen ocupe, oponiéndose de esta forma al aumento de presión. Si a 100 ºC (NO_2 rojizo) se aumenta la presión, el equilibrio se desplaza hacia la derecha formando N_2O_4 (incoloro).

Rojizo → Incoloro

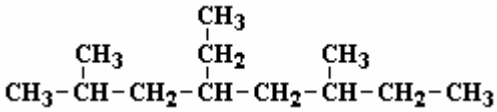
d. La adición de catalizadores no modifica el estado de equilibrio de un sistema, ya que no modifican ni las condiciones iniciales ni finales, solo alteran la velocidad de reacción.

Cuestión 3B.- Para el alcano 4-etil-2,6-dimetiloctano:

- **a)** Escriba su fórmula semidesarrollada y su fórmula molecular.
- **b)** Escriba y ajuste la reacción de formación estándar de dicho alcano.
- **c)** Escriba y ajuste la reacción de combustión de dicho alcano.
- **d)** Formule y nombre un compuesto de igual fórmula molecular pero distinta fórmula semidesarrollada.

Puntuación máxima por apartado: 0,5 puntos.

Solución.

a. Semidesarrollada: 

Molecular: $C_{12}H_{26}$

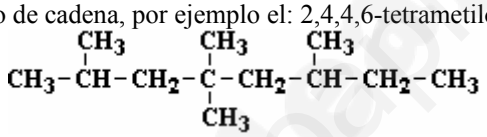
b. En las reacciones de formación se parte de los elementos en estado natural.

$$12\ C\ (s) + 13\ H_2\ (g) \rightarrow C_{12}H_{26}$$

c. La combustión de los hidrocarburos produce únicamente dióxido de carbono y agua.

$$C_{12}H_{26} + 18{,}5\ O_2 \rightarrow 12\ CO_2 + 13\ H_2O$$

d. Nos piden un isómero de cadena, por ejemplo el: 2,4,4,6-tetrametiloctano



Problema 1B.- Se disuelven 1,68 gramos de hidróxido de potasio en agua hasta alcanzar un volumen de 100 mL.

- **a)** Calcule el pH de la disolución obtenida.
- **b)** Calcule cuántos mL de ácido clorhídrico 0,6 M hacen falta para neutralizar 50 mL de la disolución de hidróxido de potasio, y cuál es el pH de la disolución final.
- **c)** Calcule el pH de la disolución que se obtiene al añadir 250 mL de agua a 50 mL de la disolución inicial de hidróxido de potasio.

Datos. Masas atómicas: K = 39; O = 16; H = 1

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

Solución.

a. Se trata de calcular el pH de una disolución de base fuerte.

$$KOH \rightarrow K^+(aq) + OH^-$$

Por tratarse de una base fuerte, esta totalmente disociada y por tanto la concentración de OH^- en el punto final coincide con la concentración inicial de la base.

$$\left|OH^-\right| = \left|KOH\right|_o = \frac{n(KOH)}{V_{d+s}(L)} = \frac{\frac{1{,}68g}{56\ g/mol}}{100\times10^{-3}\ L} = 0{,}3\ mol/L$$

Conocida la concentración de OH^- se calcula el pOH

$$pOH = -\log\left|OH^-\right| = -\log(0{,}3) = 0{,}52$$

Conocido el pOH, se calcula el pH (pH + pOH = 14).

$$pH = 14 - pOH = 14 - 0{,}57 = 13{,}48$$

b. Reacción de neutralización entre un ácido fuerte y una base fuerte.

$$KOH + HCl \rightarrow K^+(aq) + Cl^-(aq) + H_2O$$

La estequiometria del proceso nos indica: $\frac{HCl}{KOH} = \frac{1}{1}$

$$n(HCl) = n(KOH)$$

Por tratarse de disoluciones, el número de moles se calcula multiplicando la molaridad por el volumen.

$$M(HCl) \cdot V(HCl) = M(KOH) \cdot V(KOH)$$

Despejando:

$$V(HCl) = \frac{M(KOH) \cdot V(KOH)}{M(HCl)} = \frac{0{,}3\ mol/L \cdot 50 \times 10^{-3}\ L}{0{,}6\ mol/L} = 25 \times 10^{-3}\ L <> 25mL$$

Por tratarse de un ácido y una base fuerte sus pares conjugado (Cl^-; K^+) son débiles y no se hidrolizan, por lo tanto el pH de neutralización es 7 (neutro)

c. Si se diluye la disolución disminuye la concentración, y por tanto se modifica el pH. La concentración de la nueva disolución se obtiene teniendo en cuenta que el número de moles de soluto no se modifica en el proceso, solo se añade disolvente (H_2O).

$$n_i = n_f$$

$$M_i \cdot V_i = M_f \cdot V_f \ ; \ M_f = M_i \cdot \frac{V_i}{V_f} = 0{,}3 \cdot \frac{50 \times 10^{-3}}{300 \times 10^{-3}} = 0{,}05\ M$$

Conocida la concentración de la nueva disolución, y teniendo en cuenta que es una base fuerte, la concentración de OH^- coincide con la concentración de la disolución.

$$\left|OH^-\right| = 0{,}05\ M \Rightarrow pOH = -\log(0{,}05) = 1{,}3$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 1{,}3 = 12{,}7$$

Problema 2B.- Al mezclar sulfuro de hidrógeno con ácido nítrico se forma azufre, dióxido de nitrógeno y agua.

a) Formule las semirreacciones de oxidación y reducción.
b) Formule la reacción molecular global indicando las especies oxidante y reductora.
c) ¿Cuántos gramos de azufre se obtendrán a partir de 24 cm^3 de ácido nítrico comercial de 65 % en masa y densidad 1,39 $g \cdot cm^{-3}$?
d) Calcule el volumen de dióxido de nitrógeno que se obtiene, medido a 700 mm de Hg y 25 ºC

Datos: R = 0,082 $atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; masas moleculares: H = 1; N = 14; O= 16; S = 32

Puntuación máxima por apartado: 1 punto.

Solución.

$$H_2S + HNO_3 \rightarrow S + NO_2 + H_2O$$

a. Elementos que modifican su valencia:

$$S^{2-} \xrightarrow{-2e^-} S \ \text{Oxidación}$$

$$N(V) \xrightarrow{+1e^-} N(IV) \ \text{Reducción}$$

$$\text{Semirreacciones iónicas:} \begin{cases} \text{Oxidación}: S^{2-} \rightarrow S \\ \text{Reducción}: NO_3^- \rightarrow NO_2 \end{cases}$$

Ajuste en medio ácido. Para ajustar en masa la semireacción de reducción se suma en el segundo miembro una molécula de H_2O (por faltar un átomo de oxígeno), para ajustar el hidrógeno se suman dos protones en el primer miembro.

$$\begin{cases} \text{Oxidación}: & S^{2-} \rightarrow S \\ \text{Reducción}: NO_3^- + 2H^+ \rightarrow NO_2 + H_2O \end{cases}$$

Para el ajustar electrónico se suman las cargas de cada miembro y se igualan sumando electrones exceso de carga positiva o defecto de negativa.

$$\begin{cases} \text{Oxidación}: & S^{2-} \rightarrow S + 2e^- \\ \text{Reducción}: NO_3^- + 2H^+ + 1e^- \rightarrow NO_2 + H_2O \end{cases}$$

b. Para obtener la ecuación global se combinan las dos semirreacciones para eliminar los electrones

$$\begin{array}{c} S^{2-} \rightarrow S + 2e^- \\ 2\times\left(NO_3^- + 2H^+ + 1e^- \rightarrow NO_2 + H_2O\right) \\ \hline S^{2-} + 2NO_3^- + 4H^+ \rightarrow S + 2NO_2 + 2H_2O \end{array}$$

Para obtener la ecuación molecular se completan los iones formando ácidos.

$$H_2S + 2HNO_3 \rightarrow S + 2NO_2 + 2H_2O$$

Oxidante (especie que gana electrones): HNO_3
Reductor (especie que pierde electrones): H_2S

c. Por estequiometria:

$$\frac{S}{HNO_3} = \frac{1}{2} \Rightarrow n(S) = \frac{1}{2} n(HNO_3)$$

El número de moles de ácido nítrico se calcula a partir del volumen de disolución y sus especificaciones comerciales (densidad y riqueza ó % en masa).

$$V_{d+s} = 24\,cm^3 \Rightarrow m_{d+s} = d_{d+s} \cdot V_{d+s} = 24\,cm^3 \cdot 1{,}39\,g \cdot cm^{-3} = 33{,}36\,g$$

Conocida la masa de la disolución, el tanto por ciento en masa ó riqueza permite calcular la masa de ácido nítrico, y con la masa el número de moles.

$$m(HNO_3) = m_{d+s} \cdot \frac{\%}{100} = 33{,}36 \cdot \frac{65}{100} = 21{,}68\,g$$

$$n(HNO_3) = \frac{m(HNO_3)}{M(HNO_3)} = \frac{21{,}68\,g}{63\,g\,mol^{-1}} = 0{,}34\,mol$$

Conocidos los moles de ácido nítrico que reaccionan se calcula los moles de S que se obtienen

$$n(S) = \frac{1}{2} n(HNO_3) = \frac{1}{2} \cdot 0{,}34 = 0{,}17\,mol$$

$$m(S) = n(S) \cdot M(S) = 0{,}17\,mol \cdot 32\,{}^{g}\!/_{mol} = 5{,}44\,g$$

d. Por estequiometria:

$$\frac{NO_2}{HNO_3} = \frac{1}{1} \Rightarrow n(NO_2) = n(HNO_3)$$

$$n(NO_2) = 0{,}34$$

Conocido el número de moles con la ecuación de gases ideales se calcula el volumen.

$$V(NO_2) = \frac{nRT}{P} = \frac{0{,}34 \cdot 0{,}082 \cdot 298}{\frac{700}{760}} \approx 9\,L$$