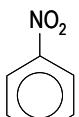


Examen de Química 2006 – Junio

OPCIÓN A

- 1.- Formule o nombre los siguientes compuestos: **a)** Hidróxido de níquel (III); **b)** Ácido peryódico; **c)** Nitrobenceno; **d)** CrO_3 ; **e)** ZnH_2 ; **f)** $\text{CH}_3\text{CHOHCHO}$.



- a)** $\text{Ni}(\text{OH})_3$; **b)** HIO_4 ; **c)** ; **d)** Óxido de cromo (VI), o trióxido de cromo; **e)** Hidruro de cinc, o dihidruro de cinc; **f)** 2-hidroxipropanal.

- 2.- Para las especies HBr , NaBr , Br_2 , determine razonadamente:

- a)** El tipo de enlace que predominará en ellas.
b) Cuál de ellas tendrá mayor punto de fusión.
c) Cuál es la especie menos soluble en agua.

a) El enlace **metálico** se da entre metales, que son elementos que no atraen fuertemente a los electrones de los enlaces que forman. El enlace **iónico** se da entre metales y no-metales, al tratarse de elementos de electronegatividad muy diferente. El enlace **covalente** se da entre no-metales, que son elementos que atraen fuertemente a los electrones de los enlaces que forman. Si los no-metales implicados son igual de electronegativos, decimos que el enlace es covalente *apolar* o covalente *puro*, y si los no-metales que participan en el enlace tienen electronegatividades diferentes, decimos que el enlace es covalente *polar* (porque tiene lugar cierta separación de cargas como consecuencia de la diferente electronegatividad).

HBr: enlace **covalente polar** (ya que está formado por dos no-metales de diferente electronegatividad).

NaBr: enlace **iónico** (porque está formado por un metal y un no-metal).

Br₂: enlace **covalente apolar** (no-metal, sin diferencia de electronegatividad al tratarse de una molécula homoatómica).

b) El punto de fusión es la temperatura a la que tiene lugar la transición del estado sólido al estado líquido. Esta temperatura será mayor cuanto mayores sean las fuerzas intermoleculares que mantienen la estructura del estado sólido, y las fuerzas intermoleculares son mayores cuanto más polares las sustancias.

HBr: tiene un pf muy bajo (-120°C) al tratarse de una molécula polar pero relativamente ligera. Las fuerzas intermoleculares que mantienen el estado sólido son puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals tipo dipolo-dipolo.

NaBr: enlace iónico, tiene un punto de fusión altísimo ($\sim 750^\circ\text{C}$) como todos los compuestos iónicos.

Br₂: tiene un pf bajo ($\sim -7^\circ\text{C}$), porque aunque apolar (las únicas fuerzas intermoleculares que mantienen el estado sólido son las débiles fuerzas de dispersión de London), tiene un peso molecular más alto.

Por tanto, el **NaBr es la sustancia de mayor pf** entre estas tres.

c) Las sustancias polares son solubles en disolventes polares como el agua, y las apolares en disolventes apolares. El HBr y el NaBr son muy solubles, mientras que el Br₂ es francamente apolar, y por ello **insoluble en agua**.

3.- Se desea construir una pila en la que el cátodo está constituido por el electrodo Cu²⁺|Cu. Para el ánodo se dispone de los electrodos Al³⁺|Al y I₂|I⁻.

- Razone cuál de los dos electrodos se podrá utilizar como ánodo.
- Identifique las semirreacciones de oxidación y reducción de la pila.
- Calcule el potencial estándar de la pila.

DATOS: E^o(Cu²⁺|Cu) = 0,34 V; E^o(Al³⁺|Al) = -1,67 V; E^o(I₂|I⁻) = 0,54 V.

a) El potencial de reducción de un electrodo es una medida de la avidez que tiene un par redox por los electrones, o sea, es una medida de su poder oxidante: cuanto mayor (más positivo) es el potencial de reducción, mayor es su carácter oxidante. Así, una manera de predecir si una reacción redox es o no espontánea es comparar los potenciales de reducción: la reacción es espontánea si el cátodo (el par que sufre la reducción) tiene un potencial más positivo que el ánodo (el par que experimenta la oxidación). Por tanto, los electrodos a los que se refiere el enunciado pueden ordenarse de menos oxidante a más oxidante como sigue: **aluminio < cobre < yodo**, ya que éste es el orden creciente de sus potenciales de reducción.

La reacción entre el Cu²⁺ y el I⁻ no es espontánea, ya que el yodo es más oxidante que el cobre. En cambio, la reacción entre Cu²⁺ y Al sí tendrá lugar, porque el par del cobre es más oxidante que el del aluminio.

Elegiríamos pues el **ánodo de Al³⁺|Al**.

b) En el cátodo tiene lugar la semirreacción de reducción: Cu²⁺ + 2e⁻ → Cu, y en el ánodo la de oxidación: Al → Al³⁺ + 3e⁻.

c) El potencial de la pila es la diferencia de potencial entre los dos electrodos. Como los potenciales tabulados son todos potenciales de reducción, para el ánodo, que sufre el proceso inverso, el potencial tiene el signo contrario, de ahí que en el cálculo del potencial de la pila el potencial de reducción del ánodo se reste:

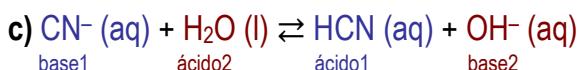
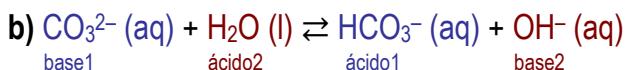
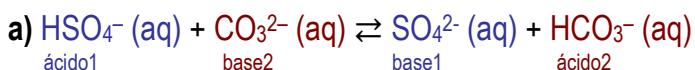
$$E^o_{\text{pila}} = E^o_{\text{cátodo}} - E^o_{\text{ánodo}} = 0,34 - (-1,67) = 0,34 + 1,67 = 2,01 \text{ V.}$$

4.- Complete las siguientes reacciones ácido-base e identifique los correspondientes pares ácido-base conjugados:

- HSO₄⁻ (aq) + CO₃²⁻ (aq) ⇌ ... + ...
- CO₃²⁻ (aq) + H₂O (l) ⇌ ... + ...
- ... + ... ⇌ HCN (aq) + OH⁻ (aq)

De acuerdo con la teoría ácido-base de Brønsted-Lowry, un ácido y una base siempre están relacionados por el intercambio de un H⁺, y el comportamiento ácido y básico son simultáneos e inseparables: el ácido cede H⁺ y la base los acepta, y ninguno de los dos comportamientos es posible sin el otro.

Un par conjugado ácido-base es la pareja de especies formada por la misma molécula de ácido o base, en estado protonado (forma ácida) y desprotonado (forma básica). En las reacciones se muestran los diferentes pares en colores diferentes.



5.- El cinc reacciona con el ácido sulfúrico según la reacción: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$. Calcule:

a) La masa de $ZnSO_4$ obtenida a partir de 10g de Zn y 100mL de H_2SO_4 de concentración 2M

b) El volumen de H_2 desprendido, medido a $25^\circ C$ y 1 atm , cuando reaccionan 20 g de Zn con H_2SO_4 en exceso.

DATOS: Masas atómicas: Zn = 65.4; S = 32; O = 16; H = 1. R = 0.082 atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹.

a) Éste es un problema del tipo de **reactivo limitante**, porque el enunciado nos da una reacción y nos especifica las cantidades concretas de dos reactivos. El **reactivo limitante** es el que primero se agota en el transcurso de una reacción; el sobrante se denomina **reactivo en exceso**.

$$10 \text{ g Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,4 \text{ g Zn}} = 0,153 \text{ moles Zn}$$

$$0,1 \text{ L H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{2 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L H}_2\text{SO}_4} = 0,2 \text{ moles H}_2\text{SO}_4$$

Como reaccionan mol a mol, y tenemos menos moles de Zn, éste será el limitante. Todos los cálculos hay que basarlos en la cantidad de Zn disponible:

$$10 \text{ g Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,4 \text{ g Zn}} \cdot \frac{1 \text{ mol ZnSO}_4}{1 \text{ mol Zn}} \cdot \frac{163,4 \text{ g ZnSO}_4}{1 \text{ mol ZnSO}_4} = 25 \text{ g ZnSO}_4$$

b) Este apartado ya no es de reactivo limitante, porque nos indican que el ácido está en exceso, por tanto simplemente hay que referir los cálculos al reactivo que se indica aquí.

$$20 \text{ g Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,4 \text{ g Zn}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol Zn}} = 0,306 \text{ moles H}_2$$

$$pV = nRT \Rightarrow V = \frac{0,306 \cdot 0,082 \cdot 298}{1} = \boxed{7,48 \text{ L H}_2}$$

6.- En un recipiente de 14 litros se introducen 3,2 moles de $\text{N}_2(\text{g})$ y 3 moles de $\text{H}_2(\text{g})$. Cuando se alcanza el equilibrio: $\text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$, a 200°C se obtienen 1,6 moles de amoniaco. Calcule:

a) El número de moles de $\text{H}_2(\text{g})$ y de $\text{N}_2(\text{g})$ en el equilibrio y el valor de la presión total.

b) Los valores de las constantes K_C y K_P a 200°C.

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

a)

	$\text{N}_2(\text{g})$	$+$	$3 \text{ H}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2 \text{ NH}_3(\text{g})$	
n_0	3,2		3		–	
Δn	$-x$		$-3x$		$+2x$	
n_{eq}	$3,2-x$		$3-3x$			$2x = 1,6 \text{ moles finales}$

$$x = 1,6/2 = 0,8 \text{ moles}$$

$$n_{\text{N}_2} = 3,2 - 0,8 = 2,4 \text{ moles N}_2$$

$$n_{\text{H}_2} = 3 - 3 \cdot 0,8 = 3 - 2,4 = 0,6 \text{ moles H}_2$$

$$n_{\text{total}} = 2,4 + 0,6 + 1,3 = 4,6 \text{ moles totales} \dots p_{\text{total}} = \frac{n_{\text{total}} RT}{V} = \frac{4,6 \cdot 0,082 \cdot 473}{14} = 12,7 \text{ atm}$$

$$\text{b) } K_C = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{\frac{1,6^2}{14^2}}{\frac{2,4}{14} \cdot \frac{0,6^3}{14^3}} = 968$$

$$\Delta n_{\text{gas}} = 2 - 4 = -2$$

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n} = 968 \cdot (0,082 \cdot 473)^{-2} \approx 0,643$$

OPCIÓN B

1.- Formule o nombre los siguientes compuestos: a) Nitruro de aluminio; b) Hidrogenocromato de cobre (II); c) 3-metilbut-1-ino; d) Sb_2O_5 ; e) Au_2S ; f) $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$.

a) AlN ; b) $\text{Cu}(\text{HCrO}_4)_2$; c) $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-C}\equiv\text{CH}$ (*); d) Óxido de antimonio (V), o pentaóxido de diantimonio; e) Sulfuro de oro (I), o sulfuro de dioro; f) 1,2-dibromoetano.

(*) Mal nombrado en el enunciado: en realidad el grupo metilo sólo puede estar en el C-3 del but-1-ino; si estuviera en el C-4 se trataría del pent-1-ino, si estuviera en el C-1, sería el pent-2-ino, y no puede estar en el C-2 porque tiene todas sus valencias ocupadas por los carbonos contiguos. Así que el localizador es innecesario.

2.- a) Explique cuáles de los siguientes grupos de números cuánticos son imposibles para un electrón en un átomo: $(4,2,0,+1/2)$; $(3,3,2,-1/2)$; $(2,0,1,+1/2)$; $(4,1,1,-1/2)$.

b) Indique los orbitales donde se sitúan electrones que corresponden con los grupos de números cuánticos anteriores que están permitidos.

c) Justifique cuál de esos orbitales tiene mayor energía.

a) Los números cuánticos deben cumplir las siguientes condiciones: el número cuántico principal n toma valores naturales ($n \in \mathbb{N}$) (y designa a las capas); el secundario l determina la subcapas, y dentro de cada capa n toma valores de $0, \dots, n-1$ ($l=0$ para la subcapa s , 1 para la p , 2 para la d ; 3 para la f), el número cuántico magnético m en cada subcapa toma valores entre $-l, \dots, 0, \dots, +l$, y designa al orbital, y el número cuántico de spin s puede valer $\pm 1/2$.

$(4,2,0,+1/2)$ y $(4,1,1,-1/2)$ son posibles, porque cumplen todas las condiciones.

$(3,3,2,-1/2)$ es imposible, ya que l no puede valer igual que n (no existe la subcapa $3f$).

$(2,0,1,+1/2)$ es imposible, porque en la subcapa s ($l=0$), m no puede valer 1 (sino sólo 0).

b) $(4,2,0,+1/2)$ representa a un electrón en un **orbital 4d** (capa $n=4$, subcapa $l=2$).

$(4,1,1,-1/2)$ describen un electrón en un **orbital 4p** (capa $n=4$, subcapa $l=1$).

c) Según el *Principio de Aufbau*, las subcapas se llenan en orden creciente de energía, y éste orden es el orden creciente de $(n+l)$ (y a igualdad de $n+l$, orden creciente de n).

Para el orbital $4d$: $n+l = 6$, y para el orbital $4p$: $n+l = 5$. Por tanto, el de mayor energía es el **4d**.

3.- Dada la siguiente ecuación termoquímica:

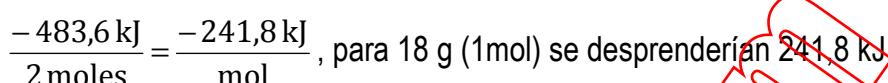


Justifique cuáles de las siguientes afirmaciones son verdaderas y cuáles falsas:

- Al formarse 18 g de agua en esas condiciones se desprenden 483,6 kJ.
- Dado que $\Delta\text{H} < 0$, la formación del agua es un proceso espontáneo.
- La reacción de formación del agua será muy rápida.

DATOS: Masas atómicas H=1; O=16.

a) FALSO: 18 g de agua son 1 mol, y esta cantidad de calor es la que se desprende a presión constante al formarse 2 moles de agua.



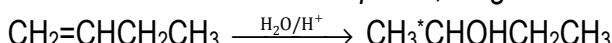
b) FALSO: Dado que $\Delta\text{H} < 0$, éste es un proceso exotérmico, pero la espontaneidad depende de la variación de la energía libre ΔG , que incluye además de la entalpía un término de entropía. No es la ΔH la magnitud que determina la espontaneidad.

c) FALSO: la velocidad de la reacción no depende de ΔH , que es una función termodinámica, sino de factores cinéticos como la E_a y la T. ΔH sólo indica el calor que se intercambia a $p=\text{cte}$, pero no informa sobre la velocidad del proceso.

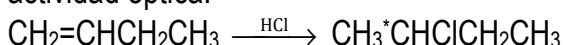
4.- Dado el compuesto $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- El compuesto reacciona con $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ para dar dos compuestos isómeros geométricos.
- El compuesto reacciona con HCl para dar un compuesto que no presenta isomería óptica.
- El compuesto reacciona con H_2 para dar un alquino.

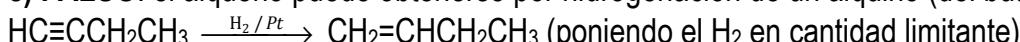
a) FALSO: como es un alqueno, con agua en medio ácido dará una reacción de adición, y en este caso el alcohol resultante presenta un C asimétrico, como lo que se presentará en forma de dos isómeros ópticos, no geométricos



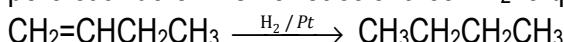
b) FALSO: con HCl también dará una reacción de adición, y también el producto tendrá actividad óptica:



c) FALSO: el alqueno puede obtenerse por hidrogenación de un alquino (del but-1-ino):



pero cuando él mismo reacciona con H_2 lo que se obtiene es un alcano (el butano):



5.- Una disolución acuosa de ácido sulfúrico tiene una densidad de 1,05 g/mL a 20°C, y contiene 147 g de ese ácido en 1500 mL de disolución. Calcule:

- La fracción molar de soluto y de disolvente de la disolución.
- ¿Qué volumen de la disolución anterior hay que tomar para preparar 500 mL de disolución 0,5 M del citado ácido?

DATOS: Masas atómicas H=1; O=16; S=32.

a) En 1,5 L, la disolución contiene: $1500 \text{ mL} \cdot \frac{1,05 \text{ g total}}{1 \text{ mL}} = 1575 \text{ g total}$

De éstos, 147 g son de ácido (PM=96 g/mol), y el resto es agua:

$$147 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol ácido}}{96 \text{ g}} = 1,5 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

$$1575 - 147 = 1428 \text{ g H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} = 79,3 \text{ moles H}_2\text{O}$$

Lo que hacen un total de $79,3 + 1,5 = 80,8$ moles totales. Las fracciones molares serán:

$$x_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1,5 \text{ mol}}{80,8 \text{ mol}} = 0,019; x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{79,3 \text{ mol}}{80,8 \text{ mol}} = 0,981$$

b) La disolución que queremos preparar contiene:

$$500 \text{ mL} = 0,5 \text{ L} \cdot \frac{0,5 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,25 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

Y el volumen de la concentrada que contiene esta cantidad será:

$$0,25 \text{ mol} \cdot \frac{1500 \text{ mL}}{1,5 \text{ moles}} = 250 \text{ mL}$$

6.- a) Se hace pasar una corriente eléctrica de 1,5 A a través de 250 mL de una disolución acuosa de iones Cu^{2+} 0,1 M. ¿Cuánto tiempo tiene que transcurrir para que todo el cobre de la disolución se deposite como cobre metálico?

b) Determine el volumen de Cl_2 gaseoso, medido a 27°C y 1 atm, que se desprenderá en el ánodo durante la电解sis de una disolución de cualquier cloruro metálico, aplicando una corriente de 4 A de intensidad durante 15 minutos.

DATOS: F=96500 C; **Masas atómicas** Cu=63,5; Cl=35,5; R = 0,082 atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹.

a) Se pretende depositar todo el cobre de la disolución, que son:

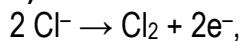
$$n_{\text{cu}^{2+}} = 0,25 \text{ L} \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,025 \text{ mol Cu}^{2+}, \text{ mediante la semirreacción siguiente:}$$



Cada mol de electrones transporta una carga total de un Faraday (96500 C), y el tiempo necesario para depositar 0,025 moles Cu con una intensidad de 1,5 C/s será:

$$0,025 \text{ mol} \cdot \frac{2 \text{ mole}^-}{1 \text{ mol Cu}^{2+}} \cdot \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mole}^-} \cdot \frac{1 \text{ s}}{1,5 \text{ C}} = 3217 \text{ s} = 53 \text{ min } 37 \text{ s}$$

b) En el ánodo donde va a tener lugar la oxidación del cloruro hasta cloro:



se aplica una corriente de 4 A durante 15 min, que suponen una carga total de:

$$15 \text{ min} \cdot \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \cdot \frac{4 \text{ C}}{1 \text{ s}} = 3600 \text{ C}, \text{ que desprendrán:}$$

$$3600 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol e}^-} = 0,0187 \text{ moles Cl}_2$$

que en las condiciones que nos indican ocupan un volumen de:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{0,0187 \cdot 0,082 \cdot 300}{1} = 0,459 \text{ L} = \boxed{459 \text{ mL Cl}_2}$$

