



**Lista de problemas**

PROBLEMA 1 (2 puntos). EL COBRE Y EL PALACIO DE FESTIVALES DE CANTABRIA.....	2
PROBLEMA 2 (2 puntos). REACCIONES EN PARALELO .....	11
PROBLEMA 3 (2 puntos). EL HIDROCARBURO DESCONOCIDO .....	19

## PROBLEMA 1 (2 puntos). EL COBRE Y EL PALACIO DE FESTIVALES DE CANTABRIA

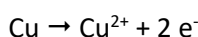
A. El Palacio de Festivales de Cantabria, situado frente a la Bahía de Santander, es un emblemático teatro de la ciudad que se ha convertido en un símbolo arquitectónico y cultural del Santander del siglo XX. Obra del arquitecto navarro Sáenz de Oiza, se terminó de construir en 1990, acogiendo desde entonces el Festival Internacional que se celebraba en la Plaza Porticada.

Los materiales que predominan en el edificio son el mármol y el llamado “cobre verde”. Este último se forma por oxidación del cobre metálico en ambientes húmedos y en presencia de dióxido de carbono, originándose carbonatos básicos de cobre, de color verde. De este modo, el cobre se recubre de una pátina adherente e impermeable que lo protege de un posterior ataque.

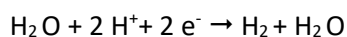
1) (0,2 puntos) Indique razonadamente en el cuadro de respuesta, con los datos que figuran al final del problema 1 y escribiendo las semirreacciones necesarias, si el cobre metálico reaccionará en condiciones estándar con: a) agua pura; b) ácidos no oxidantes.

Para que el cobre metálico  $\text{Cu}^0$  sea atacado debe ser oxidado a catión  $\text{Cu}^{2+}$ . Para ello, el oxidante que lo ataque debe de tener un potencial estándar mayor que el potencial estándar del cobre como reductor  $\text{Cu}^0$ . El potencial estándar del agua como oxidante (0 V) es menor que el potencial estándar de  $\text{Cu}^0$  como reductor (0,34 V), por lo que el agua no puede atacar (oxidar) al cobre metálico  $\text{Cu}^0$ .

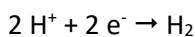
De este modo, la semirreacción del cobre como reductor es:



Y la semirreacción del agua como oxidante es (apdo. a):



o, lo que es lo mismo, en el caso de ácidos no oxidantes (apdo. b):



Por lo tanto, el potencial global de la reacción entre el cobre y el agua o los protones será igual a  $0 - 0,34 \text{ V} = -0,34 \text{ V} < 0$ , por lo que la reacción no es espontánea.

En resumen, el sistema redox puede considerarse que está formado por el agua o los iones  $\text{H}^+$  como oxidante y el hidrógeno gas como reductor; por lo que, si el agua no oxida al cobre

metálico, los protones tampoco. En consecuencia, un ácido, dador de iones  $H^+$ , no puede oxidar a  $Cu^0$ ; deberá tener carácter oxidante con un potencial estándar mayor que 0,34 V.

RED POINTS

No escribir correctamente la semirreacción del cobre	0,04
No escribir correctamente la semirreacción del agua	0,04
No escribir correctamente la semirreacción de los protones / No indicar que equivale a la semirreacción del agua	0,04
No concluye que el cobre no es atacado por el agua ni los ácidos no oxidantes en condiciones estándar, en base a los potenciales estándar	0,08

2) (0,3 puntos) Razone en el cuadro de respuesta cómo influyen: a) el pH; b) la precipitación del catión  $Cu^{2+}$ , en las posibles reacciones anteriores.

Este razonamiento puede hacerse de dos maneras: con la reacción redox o con la Ecuación de Nernst.

Con la reacción redox:

Si el agua, o los iones  $H^+$ , oxidara el cobre metálico, las semirreacciones serían:

Semirreacción del oxidante:  $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$

Semirreacción del reductor:  $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2 e^-$

Reacción redox:  $2 H^+ + Cu \rightarrow Cu^{2+} + H_2$

a) Si el pH aumenta, la concentración de protones disminuye; por lo que, para compensar este efecto, de acuerdo con el Principio de Le Châtelier, la reacción se desplaza hacia los reactivos, disminuyendo la oxidación del cobre metálico.

b) Si el catión  $Cu^{2+}$  es precipitado, su concentración disminuye; por lo que, para compensar este efecto, de acuerdo con el Principio de Le Châtelier, la reacción se desplaza hacia los productos, favoreciendo la oxidación de cobre metálico.

Con la Ecuación de Nernst:  $E = E^{\circ} - \frac{0,06}{n} \log(Q) = -0,34 - 0,03 \log\left(\frac{[Cu^{2+}][H_2]}{[H^+]^2}\right)$

Cuanto mayor sea el potencial, mayor es la espontaneidad de la reacción, por lo que mayor será la tendencia a que el agua, o los iones  $H^+$ , oxidara el cobre metálico. Así, se verifica que el potencial será mayor cuanto menor sea el término logarítmico (ya que este lleva signo negativo), y para que este sea lo menor posible la concentración de  $Cu^{2+}$  (apdo. b) debe ser la menor posible (por ejemplo, lo que se produciría al precipitar este catión) y/o la concentración

de  $H^+$  la mayor posible, esto es, el pH ser el menor posible (apdo. a). En resumen, el ataque del cobre metálico se ve favorecido con la precipitación del catión  $Cu^{2+}$  y bajos pH.

RED POINTS

No identifica que la precipitación del catión $Cu^{2+}$ equivale a disminuir su concentración	0,03
No identifica que a mayor/menor pH, menor/mayor concentración de $H^+$	0,03
No alude en la respuesta al Principio de Le Châtelier o a la Ecuación de Nernst	0,06
No aplica (cualitativamente) o se equivoca al aplicar al problema el Principio de Le Châtelier o la Ecuación de Nernst	0,12
No concluye acertadamente la influencia de la precipitación del catión $Cu^{2+}$ en el ataque del Cu metálico	0,03
No concluye acertadamente la influencia del pH en el ataque del Cu metálico	0,03

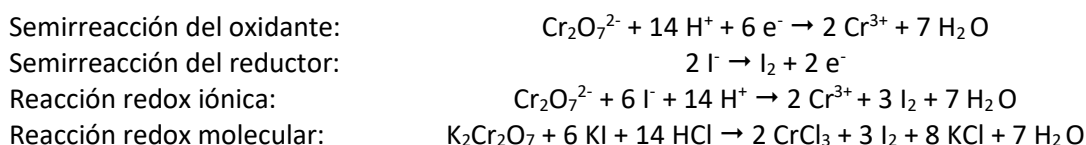
**B.** La yodometría es un método volumétrico de análisis para determinar oxidantes. Consiste en añadir un exceso de yoduro de potasio (KI), a la muestra disuelta en medio ácido y valorar el yodo ( $I_2$ ) producido con una disolución de tiosulfato de sodio,  $Na_2S_2O_3$ , de concentración conocida. Esta disolución se añade hasta que desaparece el color pardo-rojizo del yodo por reducirse de nuevo a yoduro mientras que el tiosulfato se oxida a tetratiónato ( $S_4O_6^{2-}$ ).

Sin embargo, no puede prepararse con mucha antelación una disolución de tiosulfato de sodio de concentración conocida porque este compuesto se va alterando con el tiempo. Por ello, sus disoluciones se valoran inmediatamente antes de usarse mediante una yodometría con un oxidante puro como el dicromato de potasio,  $K_2Cr_2O_7$ .

En un laboratorio de Química Analítica, para determinar la concentración de una disolución de tiosulfato de sodio, se pesan 0,10 g de dicromato de potasio, se disuelven en 80 mL de agua desionizada, se añaden 20 mL de ácido clorhídrico, HCl, diluido y 2,0 g de yoduro de potasio. La valoración del yodo producido consume 20,4 mL de la disolución de tiosulfato de sodio.

3) (0,3 puntos) Indique en el cuadro de respuesta las reacciones de oxidación-reducción que tienen lugar en esta valoración, ajustándolas mediante el método del ion-electrón e incluyendo la ecuación molecular.

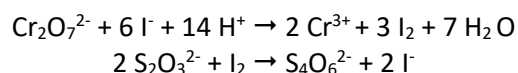
Reacción entre dicromato de potasio,  $K_2Cr_2O_7$ , y yoduro de potasio, KI (se verifica, ya que el potencial global de la misma es  $1,33\text{ V} - 0,54\text{ V} = 0,79\text{ V} > 0$ , por lo que es espontánea en condiciones estándar):



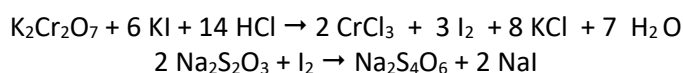
Reacción entre yodo,  $I_2$ , y tiosulfato de sodio,  $Na_2S_2O_3$  (se verifica, ya que el potencial global de la misma es  $0,54\text{ V} - 0,08\text{ V} = 0,46\text{ V} > 0$ , por lo que es espontánea en condiciones estándar):



En resumen, las dos reacciones que se verifican en esta valoración son, como reacciones iónicas:



o como reacciones moleculares:



#### RED POINTS

Por cada semirreacción incorrecta de la reacción entre dicromato y yoduro	0,04	0,04
Por cada semirreacción incorrecta de la reacción entre yodo y tiosulfato	0,04	0,04
Por cada reacción iónica global incorrecta	0,04	0,04
Por cada reacción molecular global incorrecta	0,03	0,03

4) (0,3 puntos) Calcule en el cuadro de respuesta la concentración molar de la disolución de tiosulfato de sodio.

En las reacciones indicadas en el apartado 3, se observa que 1 mol de dicromato produce 3 moles de yodo y un 1 mol de yodo consume 2 moles de tiosulfato en su valoración; por lo que

el yodo producido por 1 mol de dicromato consume 6 moles de tiosulfato en su valoración. Por tanto, y conocida la masa molar del dicromato de potasio,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $294,2 \text{ g mol}^{-1}$ , se tiene:

$$n_{K_2Cr_2O_7} = \frac{0,10 \text{ g}}{294,2 \text{ g/mol}} = 3,40 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{Na_2S_2O_3} = 3,40 \cdot 10^{-4} \text{ mol } K_2Cr_2O_7 \frac{6 \text{ mol } Na_2S_2O_3}{1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7} = 2,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol } Na_2S_2O_3$$

$$[Na_2S_2O_3] = \frac{n_{Na_2S_2O_3}}{V} = \frac{2,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol } Na_2S_2O_3}{20,4 \text{ mL} \frac{1 \text{ dm}^3}{10^3 \text{ mL}}} = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$$

RED POINTS

Error en la determinación de la masa molar del dicromato	0,03
Error en la determinación de los moles de dicromato	0,03
Identificación incorrecta de los coeficientes estequiométricos con los que calcular el factor de conversión (o factores de conversión si se pasa por yodo) entre moles de dicromato y de tiosulfato	0,08
Error en el cálculo de los moles de tiosulfato	0,08
Error en el cálculo de la molaridad	0,08

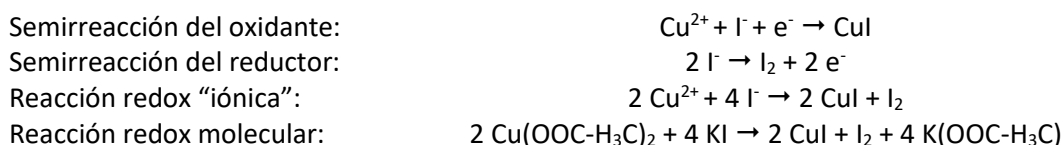
C. Un oxidante que puede determinarse mediante una yodometría es el catión  $Cu^{2+}$ , que en este procedimiento reacciona con los iones yoduro y precipita como yoduro de cobre(I),  $CuI$ . Para determinar el cobre contenido en una muestra ha de disolverse ésta de manera que el cobre quede disuelto como  $Cu^{2+}$ .

En este sentido, se envía para su análisis al laboratorio de Química Analítica una muestra de "cobre verde" de 27,3 g; se trata con ácido acético ( $CH_3COOH$ ) hasta conseguir que todo el cobre de la muestra pase a la disolución por formación del compuesto soluble  $Cu(CH_3COO)_2$  y se filtra. El filtrado se completa a 100 mL con agua desionizada en matraz aforado. Se toman 20 mL de esta disolución, se añaden 2,0 g de yoduro de potasio y se valoran desde una bureta, hasta decolorar el yodo, con la disolución de tiosulfato de sodio valorada anteriormente, consumiéndose 8,6 mL.

5) (0,3 puntos) Indique en el cuadro de respuesta las reacciones de oxidación-reducción que tienen lugar en esta valoración, ajustándolas mediante el método del ion-electrón e incluyendo la ecuación molecular.

Al disolver el “cobre verde” en ácido acético el cobre contenido en el carbonato básico de cobre queda disuelto como acetato de cobre(II),  $\text{Cu}(\text{OOC-H}_3\text{C})_2$ . Por lo tanto, se obtiene:

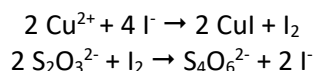
Reacción entre acetato de cobre(II) y yoduro de potasio (se verifica, ya que el potencial global de la misma es  $0,87 \text{ V} - 0,54 \text{ V} = 0,33 \text{ V} > 0$ , por lo que es espontánea en condiciones estándar):



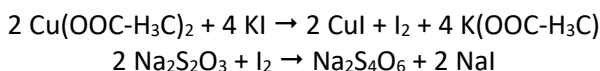
Reacción entre yodo,  $\text{I}_2$ , y tiosulfato de sodio,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (ya descrita en el apartado 3):



En resumen, las dos reacciones que se verifican en esta valoración son, como reacciones iónicas:



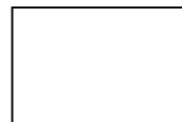
o como reacciones moleculares:



#### RED POINTS

Por cada semirreacción incorrecta de la reacción entre el $\text{Cu}^{2+}$ y el $\text{I}^-$	0,05	0,05
Error en la reacción “iónica” global entre el $\text{Cu}^{2+}$ y el $\text{I}^-$	0,08	
Error en la reacción molecular global entre el $\text{Cu}^{2+}$ y el $\text{I}^-$	0,06	
No identificación de la reacción entre tiosulfato y yodo como reacción ya escrita en el apdo. 3	0,06	

6) (0,3 puntos) Calcule en el cuadro de respuesta el % en masa de carbonato básico de cobre que contiene el “cobre verde”, admitiendo que este carbonato tiene la misma composición que la malaquita: dihidróxido de carbonato de cobre(II),  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . *En caso de no haber determinado la concentración de la disolución de tiosulfato de sodio en el apartado 4, considerar que esta es igual a  $0,050 \text{ mol dm}^{-3}$ .*



En las reacciones indicadas en el apartado 5, se observa que 2 moles de  $\text{Cu}^{2+}$  producen 1 mol de yodo y 1 mol de yodo consume 2 moles de tiosulfato en su valoración; por lo que el yodo producido por 1 mol de  $\text{Cu}^{2+}$  consume 1 mol de tiosulfato en su valoración. Por tanto, y conocidos el factor de dilución en el proceso analítico  $100 \text{ mL}/20 \text{ mL} = 5$  y la masa molar de la malaquita,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $221 \text{ g mol}^{-1}$ , se tiene:

$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 8,6 \text{ mL} \frac{1 \text{ dm}^3}{1000 \text{ mL}} \frac{0,1 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{1 \text{ dm}^3} = 8,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

$$n_{\text{Cu}^{2+}} = 8,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \frac{1 \text{ mol Cu}^{2+} \text{ en dilución}}{1 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 8,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol Cu}^{2+} \text{ en dilución}$$

$$m_{\text{Cu}^{2+}} = 8,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol Cu}^{2+} \text{ en dilución} \frac{5 \text{ mol Cu}^{2+} \text{ muestra}}{1 \text{ mol Cu}^{2+} \text{ en dilución}} \frac{63,5 \text{ g Cu}^{2+} \text{ muestra}}{1 \text{ mol Cu}^{2+} \text{ muestra}} = 0,273 \text{ g Cu}^{2+} \text{ muestra}$$

$$m_{\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2} = 0,273 \text{ g Cu}^{2+} \text{ muestra} \frac{221 \text{ g CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2}{2 \cdot 63,5 \text{ g Cu}^{2+} \text{ muestra}} = 0,475 \text{ g CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$$

$$\%(\text{m/m})_{\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2} = \frac{0,475 \text{ g CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2}{27,3 \text{ g muestra}} 100 = 1,7 \%$$

En el caso de no haber calculado la concentración de tiosulfato en el apartado 4 y tomar  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ , los cálculos quedan:

$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 8,6 \text{ mL} \frac{1 \text{ dm}^3}{1000 \text{ mL}} \frac{0,05 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{1 \text{ dm}^3} = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

$$n_{\text{Cu}^{2+}} = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \frac{1 \text{ mol Cu}^{2+} \text{ en dilución}}{1 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol Cu}^{2+} \text{ en dilución}$$

$$m_{\text{Cu}^{2+}} = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol Cu}^{2+} \text{ en dilución} \frac{5 \text{ mol Cu}^{2+} \text{ muestra}}{1 \text{ mol Cu}^{2+} \text{ en dilución}} \frac{63,5 \text{ g Cu}^{2+} \text{ muestra}}{1 \text{ mol Cu}^{2+} \text{ muestra}} = 0,137 \text{ g Cu}^{2+} \text{ muestra}$$

$$m_{\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2} = 0,137 \text{ g Cu}^{2+} \text{ muestra} \frac{221 \text{ g CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2}{2 \cdot 63,5 \text{ g Cu}^{2+} \text{ muestra}} = 0,238 \text{ g CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$$

$$\%(\text{m/m})_{\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2} = \frac{0,238 \text{ g CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2}{27,3 \text{ g muestra}} 100 = 0,87 \%$$

#### RED POINTS

Error en la determinación de los moles de tiosulfato gastados	0,03
Identificación incorrecta de los coeficientes estequiométricos con los que calcular el factor de conversión (o factores de conversión si se pasa por	0,08

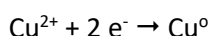


yodo) entre los moles de Cu <sup>2+</sup> y de tiosulfato	
No consideración del factor de dilución	0,08
Error en el cálculo de la masa de malaquita contenida en la muestra	0,08
Error en el cálculo del % en masa de malaquita	0,03

D. Para comprobar el contenido total de cobre en el “cobre verde” se envía al laboratorio de Química Analítica una muestra de 2,5 g; se disuelve en las condiciones adecuadas en ácido nítrico, HNO<sub>3</sub>, se filtra y el filtrado se completa con agua desionizada a 500 mL en matraz aforado. Se toman 50 mL de esta disolución y se realiza una electrólisis, en las condiciones adecuadas, depositándose en el cátodo cobre metálico producto de la reducción del catión Cu<sup>2+</sup> obtenido en la disolución de la muestra en ácido nítrico.

7) (0,3 puntos) Si la intensidad de corriente eléctrica en la electrólisis fue de 0,80 A y el tiempo de duración de la misma fue de 15 minutos, calcule en el cuadro de respuesta el % en masa de cobre total en el “cobre verde”.

En el proceso electrolítico, la reacción que tiene lugar en el cátodo es:



De acuerdo con la expresión matemática que combina las Leyes de Faraday para determinar la masa de sustancia (en este caso, cobre) depositada en el cátodo, m:

$$m = \frac{M I t}{n F}$$

donde M es la masa molar del cobre (63,5 g mol<sup>-1</sup>), I es la intensidad de corriente (0,8 A), t es el tiempo que dura la electrolisis (15 min = 900 s), n es el número de electrones que aparecen en la semirreacción (2 mol e<sup>-</sup>/mol Cu) y F es la constante de Faraday (96485 C mol<sup>-1</sup>):

$$m_{\text{Cu tras dilución}} = \frac{63,5 \text{ g/mol Cu} \cdot 0,8 \text{ A} \cdot 900 \text{ s}}{2 \text{ mol e}^{-} / \text{mol Cu} \cdot 96485 \text{ C/mol e}^{-}} = 0,237 \text{ g Cu tras dilución}$$

Puesto que el factor de dilución en el proceso es igual a 500 mL/50 mL = 10, se verifica:

$$m_{\text{Cu muestra}} = 0,237 \text{ g Cu tras dilución} \cdot \frac{10 \text{ g Cu muestra}}{1 \text{ g Cu tras dilución}} = 2,37 \text{ g Cu muestra}$$

Por consiguiente, el porcentaje de cobre en el “cobre verde” es igual a:

$$\%(\text{m/m})_{\text{Cu}} = \frac{2,37 \text{ g Cu}}{2,5 \text{ g muestra}} \cdot 100 = 95 \%$$

RED POINTS

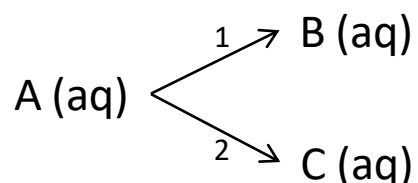
Error en la fórmula de las Leyes de Faraday	0,06
Error en la identificación de n	0,05
Error en la identificación de M	0,02
Error en la identificación de t o uso equivocado de sus unidades (usar t en min)	0,04
Error en el cálculo de la masa de Cu tras la dilución	0,03
No consideración del factor de dilución	0,05
Error en el cálculo del % en masa de malaquita	0,05

Datos de potenciales estándar de reducción:

$E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0(\text{s})) = 0,34 \text{ V}$ ;  $E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{CuI}(\text{s})) = 0,87 \text{ V}$ ;  $E^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{l}) / \text{H}_2(\text{g})) = -0,83 \text{ V}$ ;  $E^\circ (\text{H}^+ / \text{H}_2(\text{g})) = 0 \text{ V}$ ;  $E^\circ (\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$ ;  $E^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$ ;  $E^\circ (\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$ .

## PROBLEMA 2 (2 puntos). REACCIONES EN PARALELO

Un grupo de investigación en el área de la Química estudia las reacciones por las que un compuesto A en disolución se transforma en los productos B y C:



Se trata de un claro ejemplo de reacciones en paralelo, según el cual el mismo reactivo (A) participa simultánea e independientemente en dos reacciones (1 y 2), obteniendo en cada una de ellas productos diferentes (B y C, respectivamente).

En el marco del proyecto de investigación, uno de sus miembros (Felipe) se encarga de predecir los parámetros termodinámicos y cinéticos de estas reacciones, como paso previo a la tarea experimental, para así poder realizar el mejor diseño posible de los experimentos. Un tipo de experimentos consistirá en medir la evolución temporal de la concentración de las especies A, B y C en un reactor discontinuo isotermo e isócoro (de volumen constante).

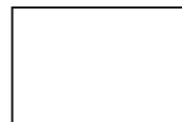
En este sentido, otro miembro del grupo de investigación (Luisa) solicita a Felipe que, a partir de sus estimaciones teóricas, le proporcione para el día siguiente la concentración predicha de las tres especies transcurridos 5,00 s desde el inicio de las reacciones, si la concentración molar inicial de A,  $[A]_0$ , es igual a  $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$  y  $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sin embargo, esa misma tarde a Felipe se le estropea el ordenador por un virus informático y, de todos los datos que disponía de estas reacciones, solo puede recuperar la siguiente información:

- Las energías de activación de las reacciones:  $E_{a,1} = 70,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $E_{a,2} = 80,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- Los factores preexponenciales o factores de frecuencia (en unidades del Sistema Internacional, excepto el volumen, que se expresa en  $\text{dm}^{-3}$ ):  $A_1 = 1,00 \cdot 10^{12}$ ;  $A_2 = 2,00 \cdot 10^{12}$ .
- La reacción 1 es una reacción elemental.
- La velocidad de la reacción 2 es independiente de la concentración molar de A,  $[A]$ .

Sin embargo, Felipe cree poder proporcionar a Luisa la información solicitada en plazo con la información disponible.

1) (0,75 puntos) Explique en el cuadro de respuesta cómo podría calcular Felipe la información solicitada por Luisa. Para ello, calcule las concentraciones de A, B y C al cabo de 5,00 s, determinando en el proceso de cálculo las constantes cinéticas implicadas, las ecuaciones cinéticas de las variaciones temporales de cada componente y la integración de dichas ecuaciones cinéticas.

A partir de las energías de activación y los factores preexponenciales, empleando la ecuación de Arrhenius, se calculan las constantes cinéticas de las reacciones 1 y 2,  $k_1$  y  $k_2$ :



$$k_1 = 1,00 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} e^{\frac{-70000 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}} = 0,529 \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 2,00 \cdot 10^{12} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} e^{\frac{-80000 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}} = 0,0187 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Las unidades de las constantes cinéticas y de los factores preexponenciales se han establecido considerando que la reacción 1 es de primer orden (al ser elemental) y la reacción 2 es de orden 0 (al no depender de la concentración de A).

La velocidad de desaparición de A será igual a la suma de las velocidades de reacción de ambas reacciones, y puesto que el proceso es isócoro e isotermo, se deduce:

$$-r_A = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2 \quad [1]$$

Separando variables e integrando:

$$\frac{d[A]}{k_1[A] + k_2} = -dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{k_1[A] + k_2} = -\int_0^t dt$$

$$\frac{1}{k_1} \ln \left( \frac{k_1[A] + k_2}{k_1[A]_0 + k_2} \right) = -t$$

Despejando [A], se concluye la evolución temporal de la concentración de este componente:

$$[A] = \left( [A]_0 + \frac{k_2}{k_1} \right) e^{-k_1 t} - \frac{k_2}{k_1} \quad [2]$$

Por su parte, la concentración de C se calcula según:

$$r_C = \frac{d[C]}{dt} = k_2 \quad [3]$$

Separando variables e integrando, se obtiene la evolución temporal de la concentración de C:

$$[C] = k_2 t \quad [4]$$

La concentración de B puede determinarse por diferencia, teniendo en cuenta que al ocurrir las dos reacciones mol a mol, se verifica:

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C] \rightarrow [B] = [A]_0 - [A] - [C] \quad [5]$$

Reemplazando [2] y [4] en [5], se obtiene la evolución temporal de [B]:

$$[B] = [A]_0 + \frac{k_2}{k_1} - \left( [A]_0 + \frac{k_2}{k_1} \right) e^{-k_1 t} - k_2 t \quad [6]$$

También podría haberse calculado [B] a partir de la ecuación cinética de la reacción 1, aplicada a la formación de B:

$$r_B = \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] = (k_1[A]_0 + k_2) e^{-k_1 t} - k_2 \quad [7]$$

Separando variables e integrando, se obtiene nuevamente la ecuación 6.

De esta forma, sustituyendo variables y parámetros en las ecuaciones 2, 4 y 6, se obtienen las concentraciones [A], [B] y [C] a  $t = 5,00$  s:

$$[A] = 0,0382 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[B] = 0,868 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[C] = 0,0935 \text{ mol dm}^{-3}$$

#### RED POINTS

Error en el cálculo de las constantes cinéticas	0,075	0,075	
Error en la ecuación 1	0,15		
Error en la ecuación 3	0,10		
Errores en las ecuaciones 5 o 7	0,10		
Errores en las ecuaciones 2, 4 y 6	0,025	0,025	0,025
Errores en los valores de las concentraciones	0,025	0,025	0,025
[A]+[B]+[C] no suma 1 mol dm <sup>-3</sup>	0,10		

Una vez calculada la información que le pide Luisa, a Felipe le entran las dudas de si realmente la reacción 1 es elemental ya que recupera otra información del ordenador. Se refiere exclusivamente a la reacción 1, puesto que la reacción 2 se ha bloqueado por la adición de un inhibidor. En esas condiciones, el tiempo necesario para que la concentración molar de B, [B], alcance la mitad de su concentración final (a tiempo infinito) es independiente de [A]. Ese tiempo se corresponde con el período de semirreacción de la reacción 1, es decir, el tiempo requerido para que se transforme la mitad inicial del reactivo A.

2) (0,25 puntos) Razone en el cuadro de respuesta si la nueva información de que el período de semirreacción de la reacción 1 es independiente de  $[A]_0$  modificará o no los cálculos realizados en el apartado anterior. En caso afirmativo, obtenga los nuevos valores.

Decir que el período de semirreacción,  $t_{1/2}$ , de la reacción 1 es independiente de  $[A]_0$  equivale a decir que la reacción 1 es de primer orden, ya que solo para las reacciones de este orden  $t_{1/2}$  no depende de la concentración inicial de reactivo:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

Por lo tanto, puesto que la reacción 1 sigue siendo de primer orden, nada ha cambiado respecto del apartado 1, cuando se decía que esta reacción era elemental (y por lo tanto, también de primer orden). De este modo, las concentraciones solicitadas serán las mismas que las del apdo. 1:

$$[A] = 0,0382 \text{ mol dm}^{-3}$$

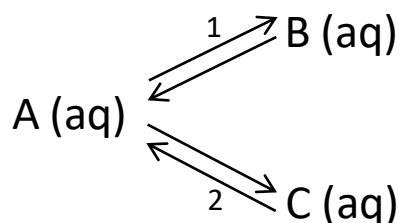
$$[B] = 0,868 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[C] = 0,0935 \text{ mol dm}^{-3}$$

RED POINTS

No identificar que la reacción 1 es de primer orden	0,20		
Cambio en los valores de las concentraciones respecto del apdo. 1	0,05		

Al cabo de unas semanas, cuando Luisa finaliza los experimentos acerca de la cinética de estas reacciones, concluye en base a los mismos que ambas reacciones son reversibles, por lo que el esquema de reacciones en paralelo pasaría a ser el siguiente:



En ese tiempo, Felipe ha calculado de nuevo las entalpías de reacción:  $\Delta H_1 = -10,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $\Delta H_2 = -5,00 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Además, puesto que las reacciones son reversibles, también ha estimado las constantes cinéticas (o de velocidad) de las reacciones inversas a  $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$  (en unidades del S.I., excepto el volumen, que se expresa en  $\text{dm}^{-3}$ ):  $k_1' = 1,00 \cdot 10^{-2}$  y  $k_2' = 3,00 \cdot 10^{-3}$ .

3) (0,75 puntos) Con la información disponible y asumiendo que las entalpías de reacción son independientes de la temperatura, calcule en el cuadro de respuesta las constantes de ambos equilibrios a 25,0 °C y 200 °C, y determine las concentraciones de A, B y C que se alcanzarán en el equilibrio dentro del reactor discontinuo, isoterma e isócoro para  $[A]_0 = 1,00 \text{ mol dm}^{-3}$  y  $T = 200 \text{ °C}$ .

En primer lugar, se determinan las constantes de equilibrio a 25 °C como cocientes de constantes cinéticas:

$$K_1 = \frac{k_1}{k_1'} = 52,9$$

$$K_2 = \frac{k_2}{k_2'} = 6,23$$

Se recurre a la ecuación de van't Hoff integrada (considerando la entalpía de reacción constante):

$$\ln\left(\frac{K'}{K}\right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)$$

para calcular las constantes de equilibrios a 200 °C:

$$\ln\left(\frac{K_1'}{52,9}\right) = \frac{-10000 \text{ J mol}^{-1}}{8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{473 \text{ K}}\right) \rightarrow K_1' = 11,9$$

$$\ln\left(\frac{K_2'}{6,23}\right) = \frac{-5000 \text{ J mol}^{-1}}{8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{473 \text{ K}}\right) \rightarrow K_2' = 2,95$$

De este modo, teniendo en cuenta la Ley de Acción de Masas, en el equilibrio las concentraciones molares de los componentes verificarán:

$$K_1' = \frac{[B]}{[A]} = 11,9 \rightarrow [B] = 11,9[A] \quad [8]$$

$$K_2' = \frac{[C]}{[A]} = 2,95 \rightarrow [C] = 2,95[A] \quad [9]$$

Puesto que las reacciones transcurren mol a mol verificándose que:

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C] \quad [10]$$

Sustituyendo  $[A]_0$ , las ecuaciones 8 y 9 en la ecuación 10, se obtiene  $[A]$ :

$$1 \text{ mol dm}^{-3} = [A] + 1,9[A] + 2,95[A]$$

$$[A] = 0,0631 \text{ mol dm}^{-3}$$

Y mediante las ecuaciones 8 y 9, se obtienen  $[B]$  y  $[C]$ :

$$[B] = 0,751 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[C] = 0,186 \text{ mol dm}^{-3}$$

También podría resolverse el apartado sin tener en cuenta que la suma de concentraciones es constante en todo momento y considerando que, al ser el volumen constante, los cálculos estequiométricos pueden realizarse con concentraciones:

Tabla 1

		A (aq)	$\rightleftharpoons$	B (aq)	
	Inicio)	$[A]_0$		0	
	Equilibrio)	$[A]_0 - x - y$		x	

Tabla 2

		A (aq)	$\rightleftharpoons$	C (aq)	
	Inicio)	$[A]_0$		0	
	Equilibrio)	$[A]_0 - x - y$		y	

Por lo tanto, aplicando la Ley de Acción de Masas, se verifica:

$$K_1' = \frac{[B]}{[A]} = \frac{x}{[A]_0 - x - y} = 11,9 \quad [11]$$

$$K_2' = \frac{[C]}{[A]} = \frac{y}{[A]_0 - x - y} = 2,95 \quad [12]$$

Resolviendo este sistema de dos ecuaciones (11 y 12) con dos incógnitas, se obtiene:

$$x = [B] = 0,751 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$y = [C] = 0,186 \text{ mol dm}^{-3}$$

Y la concentración de A en el equilibrio resulta ser igual a:

$$[A] = [A]_0 - x - y = 0,0631 \text{ mol dm}^{-3}$$

Por lo tanto, en cualquier caso se obtiene:



[A] = 0,0631 mol dm<sup>-3</sup>

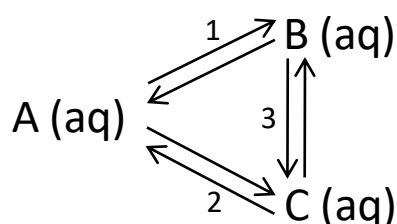
[B] = 0,751 mol dm<sup>-3</sup>

[C] = 0,186 mol dm<sup>-3</sup>

RED POINTS

Error en la determinación de K <sub>1</sub> y K <sub>2</sub> (a 25 °C)	0,05	0,05	
Error en la determinación de K <sub>1</sub> ' y K <sub>2</sub> ' (a 200 °C)	0,10	0,10	
Error en la ecuación 10 o en las tablas 1 y 2	0,10		
Error en la ecuación 8 u 11	0,10		
Error en la ecuación 9 o 12	0,10		
Errores en los valores de las concentraciones	0,025	0,025	0,025
[A]+[B]+[C] no suma 1 mol dm <sup>-3</sup>	0,075		

Luisa sospecha que el mecanismo global de reacción puede ser el siguiente:



4) (0,25 puntos) Razone en el cuadro de respuesta cómo influiría la existencia de la reacción 3 sobre las concentraciones de A, B y C en el equilibrio en comparación con el resultado obtenido en el apartado 3.

La consideración de la reacción 3, estableciendo el equilibrio directo entre B y C no modifica el resultado, ya que si B y C están en equilibrio con la concentración de A, evidentemente también están en equilibrio consigo mismos. De hecho, la constante de equilibrio de la reacción 3, K<sub>3</sub>' , puede expresarse en función de K<sub>1</sub>' y K<sub>2</sub>' :

$$K_3' = \frac{[C]}{[B]} = \frac{[C]/[A]}{[B]/[A]} = \frac{K_2'}{K_1'}$$

Puesto que K<sub>1</sub>' y K<sub>2</sub>' son constantes, la expresión de K<sub>3</sub>' ya se verificaba en el apartado 3.

También se considera como justificación una explicación matemática del problema: puede apreciarse como la expresión de K<sub>3</sub>' no es independiente de las de K<sub>1</sub>' y K<sub>2</sub>' , por lo que no aporta nada a la resolución del problema, ya que no pueden emplearse las 3 a la vez.

En resumen, puesto que el problema no cambia, las concentraciones pedidas son:

[A] = 0,0631 mol dm<sup>-3</sup>

[B] = 0,751 mol dm<sup>-3</sup>

[C] = 0,186 mol dm<sup>-3</sup>

RED POINTS

Cambio en los valores de las concentraciones respecto del apdo. 3	0,05		
Ausencia de justificación o justificación incorrecta de la constancia de las concentraciones del apdo. 3	0,20		

### PROBLEMA 3 (2 puntos). EL HIDROCARBURO DESCONOCIDO

Dos montañeros se ven sorprendidos por una ventisca y buscan abrigo en un refugio abandonado. En el interior del refugio, la temperatura solo es de 5 °C, por lo que deciden encender una vieja estufa alimentada por una bombona en la que se indica únicamente que contiene un hidrocarburo. Pasada la ventisca, uno de los dos montañeros, que es aficionado a la Química, decide llevarse la bombona que contiene el hidrocarburo para tratar de hallar el compuesto concreto con que se han calentado.

Para ello, en primer lugar, quema el hidrocarburo con exceso de oxígeno, recogiendo los gases de combustión. Estos gases de combustión son enfriados hasta lograr la condensación completa del agua. Posteriormente, haciendo burbujear los gases de combustión (libres ya de agua) en una disolución concentrada de hidróxido de sodio, se consigue la absorción en la misma del dióxido de carbono.

1) (0,4 puntos) Determine en el cuadro de respuesta la fórmula empírica del hidrocarburo, conocidas la masa de agua condensada (7,20 g) y las masas inicial (100 g) y final –esto es, tras el burbujeo de los gases de combustión– (117,6 g) de la disolución concentrada de hidróxido de sodio.

Considerando un hidrocarburo genérico,  $C_xH_y$ , la reacción de combustión ajustada del mismo viene dada por:



Puede apreciarse cómo el número de moles de  $CO_2$ ,  $n_{CO_2}$ , es igual al número de moles de átomos de C que hay en el hidrocarburo,  $n_C$ . A su vez, realizando un balance de materia a la disolución de NaOH, se concluye que la masa absorbida de  $CO_2$  (que será la misma que la desprendida en la combustión) es igual a la diferencia entre las masas final e inicial de dicha disolución:

$$m_{CO_2} = 117,6 \text{ g} - 100 \text{ g} = 17,6 \text{ g}$$

$$n_{CO_2} = n_C = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} = \frac{17,6 \text{ g}}{44 \text{ g/mol}} = 0,400 \text{ mol C} \quad [2]$$

Por su parte, el número de moles de agua formados en la combustión,  $n_{H_2O}$ , es igual a la mitad del número de moles de átomos de H que hay en el hidrocarburo,  $n_H$ :

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}}}{2} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{7,20\text{ g}}{18\text{ g/mol}} = 0,400\text{ mol} \quad [3]$$

$$n_{\text{H}} = 2 \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,800\text{ mol H} \quad [4]$$

De esta forma, para hallar los subíndices de la fórmula empírica, se dividen  $n_{\text{C}}$  y  $n_{\text{H}}$  entre el de menor valor:

$$\text{C) } \frac{0,400\text{ mol C}}{0,400\text{ mol C}} = 1,00$$

$$\text{H) } \frac{0,800\text{ mol H}}{0,400\text{ mol C}} = 2,00$$

Por consiguiente, se concluye que:

**Fórmula empírica: CH<sub>2</sub>**

#### RED POINTS

Error en la ecuación química ajustada [1]	0,15
Error en el cálculo de $n_{\text{CO}_2}$	0,10
Error en el cálculo de $n_{\text{H}_2\text{O}}$	0,05
Error en la fórmula empírica	0,10

Para conocer la fórmula molecular, el montañero mide en un recipiente cerrado de 10,4 L la densidad de una mezcla formada por una cantidad desconocida de hidrocarburo, 3,20 g de oxígeno y 0,180 g de vapor de agua (debido a restos de agua que quedaron en el recipiente al lavarlo previamente), todos ellos en fase gaseosa. La densidad de la mezcla (sin reaccionar) es 1,629 kg m<sup>-3</sup> a 1,00 atm y 20,0 °C.

2) (0,4 puntos) Determine en el cuadro de respuesta la fórmula molecular del hidrocarburo, asumiendo que todos los gases tienen comportamiento ideal.

El número de moles de oxígeno,  $n_{\text{O}_2}$ , y de vapor de agua,  $n_{\text{H}_2\text{O}}$ , que hay en el recipiente es:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}} = \frac{3,20\text{ g}}{32\text{ g/mol}} = 0,100\text{ mol O}_2$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,180\text{ g}}{18\text{ g/mol}} = 0,0100\text{ mol H}_2\text{O}$$

Teniendo en cuenta la Ley de los gases ideales, aplicadas para los distintos componentes i:

$$P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

Reemplazando para  $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $T = 293 \text{ K}$  y  $V = 10,4 \text{ L}$ , se tiene:

$$P_{O_2} = \frac{0,100 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{10,4 \text{ L}} = 0,231 \text{ atm}$$

$$P_{H_2O} = \frac{0,0100 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{10,4 \text{ L}} = 0,0231 \text{ atm}$$

Aplicando la Ley de las presiones parciales de Dalton:

$$P = \sum_i P_i \quad [5]$$

Se obtiene la presión parcial del hidrocarburo,  $P_{HC}$ :

$$P_{HC} = P - P_{O_2} - P_{H_2O} = 1 \text{ atm} - 0,231 \text{ atm} - 0,0231 \text{ atm} = 0,746 \text{ atm}$$

Por otro lado, la masa molar promedio de la mezcla gaseosa,  $\bar{M}$ , puede conocerse a partir de su densidad,  $\rho$  ( $1,629 \text{ kg m}^{-3} = 1,629 \text{ g L}^{-1}$ ) mediante la siguiente ecuación que se deduce también de la Ley de los gases ideales:

$$\rho = \frac{P \bar{M}}{R T} \rightarrow \bar{M} = \frac{\rho R T}{P}$$

$$\bar{M} = \frac{1,629 \text{ g L}^{-1} \cdot 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{1,00 \text{ atm}} = 39,1 \text{ g mol}^{-1}$$

Por definición,  $\bar{M}$  equivale a:

$$\bar{M} = \sum_i x_i M_i$$

A su vez, puesto que las fracciones molares son directamente proporcionales a  $P_i$ , ya que  $x_i = P_i/P$ , y  $P = 1,00 \text{ atm}$ , coincidirán en valor  $x_i$  y  $P_i$ , pudiéndose escribir:

$$\bar{M} = \sum_i P_i M_i \quad [6]$$

De esta ecuación 6, se puede obtener la masa molar del hidrocarburo,  $M_{HC}$ :

$$39,1 \text{ g/mol} = 0,231 \cdot 32 \text{ g/mol} + 0,0231 \cdot 18 \text{ g/mol} + 0,746 \cdot M_{HC}$$

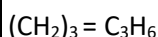
$$M_{HC} = 42,0 \text{ g/mol}$$

La obtención de  $M_{HC}$  también puede realizarse directamente a partir de la masa molar promedio y de las fracciones molares de los distintos componentes (en lugar de haber calculado las presiones parciales), aceptándose igualmente.

Conocida  $M_{HC}$ , dividiéndola por la masa molar de la fórmula empírica del hidrocarburo,  $M_{HC,FE}$ , se puede determinar cuántas veces,  $n$ , la fórmula molecular es la fórmula empírica:

$$n = \frac{M_{HC}}{M_{HC,FE}} = \frac{42,0 \text{ g/mol}}{14,0 \text{ g/mol}} = 3,00$$

Por lo tanto, la fórmula molecular es:



**Fórmula molecular:  $\text{C}_3\text{H}_6$**

#### RED POINTS

Error en las presiones parciales/fracciones molares	0,05	0,05	0,05
Error en la masa molar promedio de la mezcla	0,05		
Error en la masa molar del hidrocarburo	0,10		
Error en la fórmula molecular del hidrocarburo	0,10		

Por su experiencia previa con hidrocarburos, el montañero aficionado a la Química está convencido de que la fórmula molecular del combustible es  $\text{C}_4\text{H}_8$  y de que, además, el compuesto presenta isomería geométrica y no contiene ningún ciclo en la molécula.

3) (0,2 puntos) Indique razonadamente en el cuadro de respuesta la fórmula estructural semidesarrollada y el nombre del hidrocarburo de acuerdo a las reglas dictadas por la IUPAC, suponiendo que la intuición del montañero es acertada.

El hidrocarburo, al presentar isomería geométrica y ningún ciclo, debe tener un único doble enlace, ya que su fórmula molecular,  $\text{C}_4\text{H}_8$ , se ajusta a la de los alquenos de cadena abierta con una única insaturación,  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , o lo que es lo mismo: solo contiene dos átomos de H menos que el alcano lineal de referencia,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ .

Por lo tanto, de los posibles alquenos de cadena abierta, el único en el que los dos carbonos del doble enlace están unidos a átomos o grupos atómicos distintos (condición necesaria para que exista isomería geométrica) es el but-2-eno.

**Fórmula estructural semidesarrollada:**  $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$

**Nombre:** but-2-eno

RED POINTS

No identificar que es un alqueno	0,05
No identificar que hay un único doble enlace	0,05
Error en la fórmula estructural semidesarrollada	0,05
Error en el nombre	0,05
Nombrar el hidrocarburo como 2-buteno	0,01

4) (0,4 puntos) Escriba en el cuadro de respuesta las fórmulas y los nombres de acuerdo a las reglas dictadas por la IUPAC de todos los posibles isómeros que tengan de fórmula molecular  $\text{C}_4\text{H}_8$  (no considerar los isómeros conformacionales).

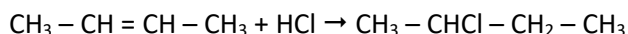
Hay 6 posibles isómeros:

Nombre	Fórmula
• De posición:	
but-1-eno	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
• De cadena:	
metilpropeno	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
• De función:	
ciclobutano	$\begin{array}{cc} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$
metilciclopropano	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$





La ecuación química ajustada de la reacción de adición electrofílica es:



Debe identificarse cuál es el reactivo limitante, calculando los moles de los dos reactivos presentes en el medio de reacción:

$$n_{\text{C}_4\text{H}_8} = \frac{m_{\text{C}_4\text{H}_8}}{M_{\text{C}_4\text{H}_8}} = \frac{100 \text{ g}}{56 \text{ g/mol}} = 1,79 \text{ mol C}_4\text{H}_8$$

$$n_{\text{HCl}} = 200 \text{ mL dis} \frac{1 \text{ m}^3 \text{ dis}}{10^6 \text{ mL dis}} \frac{1180 \text{ kg dis}}{1 \text{ m}^3 \text{ dis}} \frac{1000 \text{ g dis}}{1 \text{ kg dis}} \frac{37,0 \text{ g HCl}}{100 \text{ g dis}} \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 2,39 \text{ mol HCl}$$

Puesto que la reacción transcurre mol a mol, el reactivo limitante es el but-2-eno, por ser el reactivo del que menos moles hay.

De esta forma, el but-2-eno se agota por completo en la reacción, al ser irreversible, mientras que el exceso de HCl que queda tras la reacción es igual a:

$$n_{\text{HCl, exceso}} = 2,39 \text{ mol HCl} - 1,79 \text{ mol HCl} = 0,60 \text{ mol HCl}$$

Y al ser la reacción mol a mol, la cantidad de producto formado será igual a los moles de reactivo limitante iniciales:

$$n_{\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}} = 1,79 \text{ mol C}_4\text{H}_9\text{Cl}$$

Conocido el número final de moles de cada compuesto, se determina la masa final de los mismos:

$$m_{\text{C}_4\text{H}_8} = 0,00 \text{ g}$$

$$m_{\text{HCl}} = 0,60 \text{ mol HCl} \cdot 36,5 \text{ g HCl/mol HCl} = 21,9 \text{ g}$$

$$m_{\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}} = 1,79 \text{ mol C}_4\text{H}_9\text{Cl} \cdot 92,5 \text{ g C}_4\text{H}_9\text{Cl} / \text{mol C}_4\text{H}_9\text{Cl} = 166 \text{ g}$$

#### RED POINTS

No escribir la ecuación química correcta	0,05		
Error en el cálculo de moles de hidrocarburo	0,05		
Error en el cálculo de moles de HCl	0,10		
Error al identificar el reactivo limitante	0,05		
Error en el cálculo de las masas finales de los compuestos	0,05	0,05	0,05

## EXAMEN DE CUESTIONES



### HOJA IDENTIFICATIVA

Nombre y apellidos:

Fecha de nacimiento:

DNI/NIE:

Centro:

Universidad/Comunidad Autónoma:



**XXXII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA**  
Santander, del 10 al 12 de mayo de 2019  
**EXAMEN DE CUESTIONES**

Número de  
Identificación

**NOTA: ESTA PRUEBA CONSTA DE 48 CUESTIONES. TODAS ELLAS CON EL MISMO VALOR DE PUNTUACIÓN.**

**EL CONJUNTO DE TODAS ELLAS CONSTITUYE EL 40% DE LA NOTA TOTAL DE LA PRUEBA.**

**CADA RESPUESTA INCORRECTA SE PENALIZARÁ CON  $\frac{1}{4}$  (UN CUARTO) DEL VALOR UNITARIO OTORGADO A CADA CUESTIÓN.**

**LA RESPUESTA EN BLANCO NO SE PENALIZARÁ.**



**XXXII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA**  
Santander, del 10 al 12 de mayo de 2019  
**EXAMEN DE CUESTIONES**

Número de  
Identificación

### CONSTANTES, UNIDADES Y FÓRMULAS

Constante de Avogadro,  $N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ; Constante de Boltzmann,  $k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Constante universal de los gases,  $R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Velocidad de la luz,  $c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ; Constante de Planck,  $h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

Constante de Faraday,  $F = 9,64853399 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

Masa del electrón,  $m_e = 9,10938215 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ ; Presión estándar,  $p^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Presión atmosférica normal,  $p_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$        $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$        $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$  (caloría termoquímica)

Unidad de masa atómica (u o uma),  $1 \text{ u} = 1,66053904 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Ecuación de los gases ideales:  $pV = nRT$

Entalpía:  $H = U - PV$

Energía libre de Gibbs:  $G = H - TS$

Energía libre de Gibbs de un proceso químico y constante de equilibrio:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Energía libre de Gibbs de un proceso electroquímico:  $\Delta G = -nFE$

Ecuación de Nernst:  $E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$

Variación de la entropía de un sistema:

$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$  ( $q_{\text{rev}}$  es el calor intercambiado a la temperatura  $T$  en un proceso reversible)

$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$  (expansión isoterma de un gas ideal)

Energía de un fotón:  $E = \frac{hc}{\lambda}$

Ley de Lambert-Beer:  $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bC$

Ecuaciones cinéticas (o leyes de la velocidad de reacción) integradas:

Orden cero:	$[A] = [A]_0 - kt$
Primer orden	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
Segundo orden:	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

Ecuación de Arrhenius:  $k = Ae^{-E_a/RT}$

Ley de van 't Hoff:  $\ln \left( \frac{K_2}{K_1} \right) = \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

Ley de Graham:  $\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$



- 1.- El átomo de hidrógeno contiene un único electrón, aunque existen otras especies atómicas ionizadas con número de carga nuclear  $Z$  que también pueden tener un solo electrón. La energía de sus niveles electrónicos se reproduce adecuadamente con la expresión general:

$$E_n = -hc \frac{R_H Z^2}{n^2}$$

donde  $R_H$  es la constante de Rydberg ( $1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ ) y  $n$ , el número cuántico principal. ¿Cuál será la energía requerida para promover al electrón desde el estado fundamental del átomo de hidrógeno hasta el primer estado excitado?

- a) -13,6 eV
- b) +13,6 eV
- c) -10,2 eV
- d) +10,2 eV

- 2.- ¿Cuál de los siguientes elementos presenta mayor potencial o energía de ionización?

- a) N
- b) Ne
- c) He
- d) H

- 3.- Compare el radio iónico de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$  y  $\text{O}^{2-}$  e indique el orden correcto de su incremento:

- a)  $\text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{F}^- < \text{O}^{2-}$
- b)  $\text{O}^{2-} < \text{F}^- < \text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+}$
- c)  $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{F}^- < \text{O}^{2-}$
- d)  $\text{Mg}^{2+} < \text{O}^{2-} < \text{Na}^+ < \text{F}^-$

- 4.- De los siguientes átomos en su estado fundamental, ¿cuál tiene mayor número de electrones desapareados?

- a) Br
- b) Sb
- c) Zn
- d) Cr



- 
- 5.- Uno de los mayores aciertos de Mendeleiev en sus primeras versiones de la Tabla Periódica se refiere a la predicción de las propiedades físicas y químicas de un hipotético elemento no conocido por entonces al que denominó eka-silicio. Ese elemento, que se descubrió algunos años más tarde (1886), actualmente se llama germanio. De las siguientes proposiciones referidas al germanio, ¿cuál es incorrecta?
- a) Sus átomos son más grandes que los de silicio.
  - b) La fórmula de su cloruro más importante es  $\text{GeCl}_4$ .
  - c) A temperatura ambiente, el germanio sólido conduce la corriente peor que el silicio.
  - d) Por su alto índice de refracción, el óxido  $\text{GeO}_2$  se emplea como núcleo de fibras ópticas.
- 
- 6.- Hasta el descubrimiento del neutrón en 1932 se pensaba que dentro del núcleo atómico, junto con los protones, también había electrones cuya existencia se manifestaba, por ejemplo, en la emisión radiactiva beta. Sin embargo, la presencia de electrones en el interior del núcleo no es físicamente aceptable, ¿por qué?
- a) Porque se violaría el Principio de Incertidumbre de Heisenberg.
  - b) Porque se violaría el Principio de Exclusión de Pauli.
  - c) Porque se anularía la carga positiva del núcleo.
  - d) Porque dentro del núcleo no puede haber partículas con número de espín  $1/2$ .
- 
- 7.- Sabiendo que la desintegración radiactiva que se inicia con  ${}^{235}_{92}\text{U}$  finaliza en el  ${}^{207}_{82}\text{Pb}$ , indique cuántas partículas alfa ( $\alpha$ ) y beta ( $\beta$ ) se emitirán durante la secuencia completa.
- a) 14 y 7, respectivamente.
  - b) 7 y 2, respectivamente.
  - c) 7 y 4, respectivamente.
  - d) 14 y 10, respectivamente.
- 
- 8.- Analizando la estructura interna de  $\text{ClF}_3$  se deduce que el número de pares de electrones solitarios en torno al átomo central de cloro y la geometría molecular son:
- a) uno / piramidal
  - b) dos / forma de T
  - c) dos / plano-triangular
  - d) tres / tetraédrica
-

9.- En relación con el ion carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$ , seleccione la respuesta correcta:

- a) Es una especie plano-triangular con los tres enlaces C–O idénticos.
- b) No todos los átomos del ion carbonato cumplen la regla del octeto.
- c) La geometría del ion carbonato es piramidal, como la del clorato,  $\text{ClO}_3^-$ .
- d) La hibridación más adecuada para el átomo de carbono es  $sp^3$ .

10.- Los científicos que han estudiado cierto meteorito han determinado que está compuesto por los elementos genéricos X, Y, M. Algunos de los datos que han obtenido son:

- Los átomos de M son atraídos por campos magnéticos y su número de protones varía entre 18 y 20.
- El número de protones de X e Y varía entre 6 y 8.
- $\text{X}_2$  es diamagnética y su enlace X–X es más fuerte que el presente en el ion  $\text{X}_2^-$ .
- XY es isoelectrónica con  $\text{X}_2^+$ .

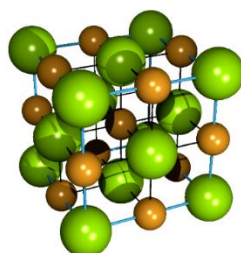
¿De qué tres elementos se trata?

- a) X = O, Y = N, M = K
- b) X = O, Y = C, M = Ar
- c) X = N, Y = O, M = Ar
- d) X = N, Y = C, M = K

11.- Atendiendo a la geometría y el comportamiento magnético del complejo o compuesto de coordinación  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ , se puede afirmar que:

- a) Tiene geometría plano-cuadrada y es diamagnético.
- b) Tiene geometría tetraédrica y es diamagnético.
- c) Tiene geometría plano-cuadrada y es paramagnético.
- d) Tiene geometría tetraédrica y es paramagnético.

- 12.- La estructura reticular del cloruro sódico, NaCl, es uno de los tipos básicos de estructuras cristalinas de compuestos iónicos. Su celda unidad cúbica centrada en las caras se muestra en la figura.



(Celda unidad del NaCl; Na<sup>+</sup>: bola amarilla pequeña; Cl<sup>-</sup>: bola verde grande)

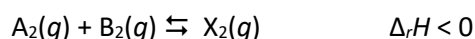
También algunos compuestos con iones divalentes cristalizan con este tipo de estructura como, por ejemplo, el mineral galena cuya composición química es PbS. Sabiendo que la arista de la celda unidad de la galena es  $a = b = c = 5,94 \text{ \AA}$ , ¿cuál es la densidad de la galena?

- a)  $1,49 \text{ g cm}^{-3}$
- b)  $1,89 \text{ g cm}^{-3}$
- c)  $3,79 \text{ g cm}^{-3}$
- d)  $7,58 \text{ g cm}^{-3}$

- 13.- Sea la combustión completa a 25 °C del benceno líquido para dar CO<sub>2</sub>(g) y H<sub>2</sub>O(l). Dado que el calor de combustión del benceno, medido a volumen constante, es  $-3263,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ , el calor de combustión del benceno a presión constante a esa misma temperatura (en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) será:

- a)  $- 3252,5$
- b)  $+ 3260,0$
- c)  $- 3267,6$
- d)  $+ 4152,6$

- 14.- Para la siguiente reacción en fase gaseosa, ¿qué condiciones maximizarán la formación del producto?



- a) Baja temperatura y alta presión.
- b) Baja temperatura y baja presión.
- c) Alta temperatura y alta presión.
- d) Alta temperatura y baja presión.

15.- Las energías de disociación de las moléculas diatómicas  $X_2$ ,  $Y_2$  y  $XY$  guardan entre sí la relación 1 : 0,5 : 1. Por otra parte, la entalpía de formación de  $XY$  es  $-200 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Por tanto, la energía de disociación de la molécula  $X_2$ , será:

- a)  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b)  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c)  $800 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d)  $400 \text{ kJ mol}^{-1}$

16.- Partiendo de  $N_2O_4$  puro, ¿cuál será la expresión de  $K_p$  para la reacción  $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$ , si la presión total del recipiente es  $p$  y el grado de disociación del reactivo es  $\alpha$ ?

- a)  $4\alpha^2 p / (1 + \alpha^2)$
- b)  $4\alpha^2 p / (1 - \alpha^2)$
- c)  $\alpha^2 p / (1 - \alpha^2)$
- d)  $\alpha^2 / (1 - \alpha)$

17.- Los tres óxidos de nitrógeno más importantes ( $N_2O$ ,  $NO$  y  $NO_2$ ) constituyen un grupo fascinante de compuestos por sus propiedades fisicoquímicas, aplicaciones prácticas y efectos medioambientales. A la vista de la tabla de datos termodinámicos seleccione cuál de los siguientes enunciados es falso en relación con los óxidos de nitrógeno.

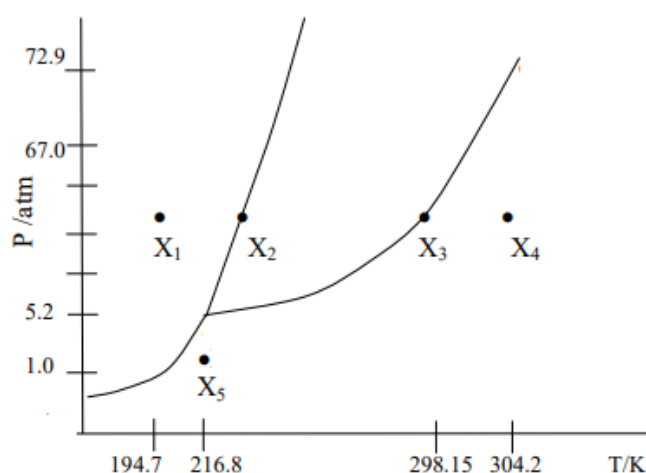
$T = 298 \text{ K}$	$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta_f G^\circ \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	$S^\circ \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$
$N_2O$	82	104	220
$NO$	91	88	211
$NO_2$	33	51	240

- a) La descomposición de los tres compuestos para dar  $N_2$  y  $O_2$  es espontánea a 298 K.
- b) Si se utiliza  $N_2O$  como comburente en un cohete, aportará más oxígeno que el aire.
- c) La oxidación de  $NO$  a  $NO_2$ , paso clave en la fabricación del ácido nítrico, está favorecida termodinámicamente a baja temperatura.
- d) Las tres moléculas tienen geometría lineal.

18.- La entalpía de formación estándar del etanol es  $-277,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Indique la entalpía de reacción, en condiciones estándar, del proceso por el cual cuatro moles de grafito reaccionarían con los gases hidrógeno y oxígeno para dar etanol.

- a)  $-69,42$
- b)  $-277,7$
- c)  $-555,4$
- d)  $-1110,8$

19.- Analice la figura, que corresponde al diagrama de fases de un sistema formado por un único componente (S) en función de la presión y la temperatura, e indique cuál de las siguientes proposiciones es correcta.



- a) Para la sustancia S, la solidificación del líquido aumenta el volumen del sistema.
- b) En la secuencia  $X_1 \rightarrow X_2 \rightarrow X_3 \rightarrow X_4$  el sistema está continuamente en equilibrio entre dos fases diferentes de S.
- c) Las tres fases del sistema S solo se encuentran simultáneamente en equilibrio en las condiciones  $T = 216,8 \text{ K}$  y  $p = 5,2 \text{ atm}$ .
- d) La sublimación de S no puede tener lugar a presión atmosférica.

- 20.- Las velocidades iniciales de la reacción de formación del cloruro de nitrosilo\* para diferentes concentraciones iniciales de los reactivos según el proceso  $2 \text{NO}(g) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow 2 \text{NOCl}(g)$ , están dadas en la siguiente tabla:

$[\text{NO}]_0$ (mol dm <sup>-3</sup> )	$[\text{Cl}_2]_0$ (mol dm <sup>-3</sup> )	Velocidad inicial (mol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )
0,250	0,250	$1,43 \cdot 10^{-6}$
0,250	0,500	$2,86 \cdot 10^{-6}$
0,500	0,500	$11,40 \cdot 10^{-6}$

(\* ) El cloruro de nitrosilo es un gas amarillo que se produce espontáneamente en la descomposición del agua regia (mezcla de ácido clorhídrico y ácido nítrico).

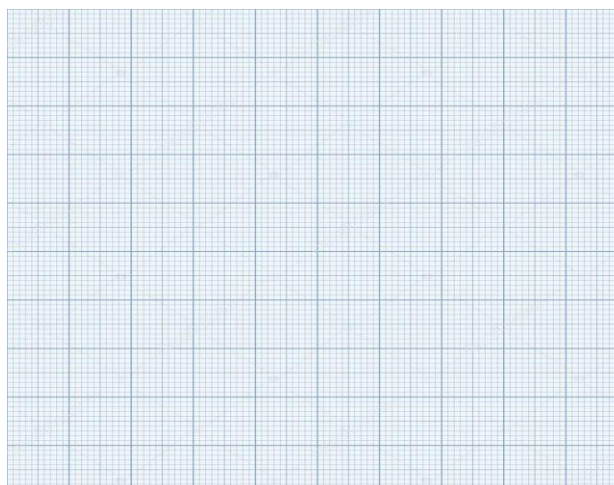
¿Cuál es la expresión de la ecuación cinética del proceso?

- a)  $Velocidad = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$
- b)  $Velocidad = k [\text{Cl}_2]$
- c)  $Velocidad = k [\text{NO}] [\text{Cl}_2]$
- d)  $Velocidad = k [\text{NO}]$

- 21.- El amoníaco se descompone en sus elementos constituyentes por contacto con un alambre caliente de wolframio a 1000 K. Los siguientes resultados han sido obtenidos en un proceso realizado a volumen constante. Estime el orden de reacción que corresponde a la descomposición del amoníaco.

$p$ (atm)	310	321	332	355	377	421	476
$t$ (s)	0	100	200	400	600	1000	1500

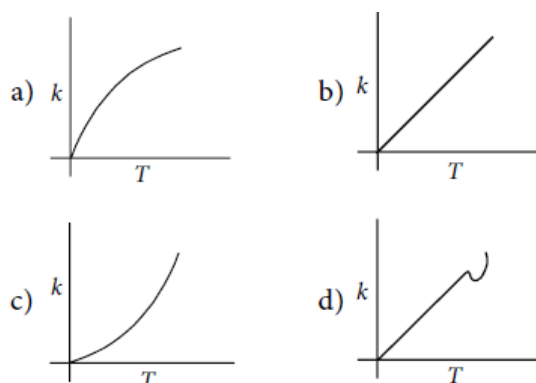
- a) 0
- b) 1
- c) 2
- d) 3



22.- Cuando se comparan cinéticas de primer orden y de segundo orden cuál de las siguientes proposiciones se cumple:

- La velocidad de una reacción de primer orden no depende de la concentración de los reactivos; mientras que la velocidad de una reacción de segundo orden depende de la concentración de los reactivos.
- El tiempo de semirreacción del proceso de primer orden no depende de la concentración inicial de los reactivos; mientras que cuando es de segundo orden, sí depende.
- Una reacción de primer orden siempre puede ser catalizada; una reacción de segundo orden no siempre puede ser catalizada.
- En ambos casos, la concentración de los reactivos disminuye exponencialmente con el tiempo.

23.- ¿Qué curva genérica de las siguientes corresponde a la dependencia de la constante de velocidad ( $k$ ) con la temperatura ( $T$ ) de una reacción que transcurre en una única etapa (reacción elemental)?



24.- Una disolución acuosa contiene  $\text{H}_2\text{S}$   $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$  y  $\text{HCl}$   $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ . Si las constantes de los equilibrios de disociación para la formación de los iones  $\text{HS}^-$  y  $\text{S}^{2-}$  son  $1,0 \cdot 10^{-7}$  y  $1,2 \cdot 10^{-13}$ , respectivamente, entonces la concentración en  $\text{mol dm}^{-3}$  de  $\text{S}^{2-}$  en dicha disolución acuosa será:

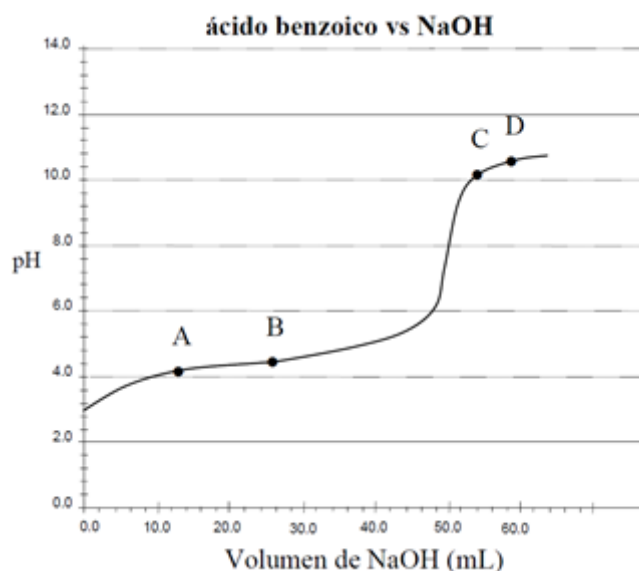
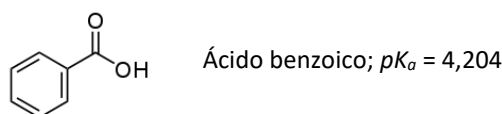
- $3,0 \cdot 10^{-20}$
- $6,0 \cdot 10^{-21}$
- $5,0 \cdot 10^{-19}$
- $5,0 \cdot 10^{-8}$

25.- Una base se valora añadiéndole un ácido con la bureta y usando naranja de metilo como indicador. ¿Cuál de las siguientes combinaciones es la que correspondería a una valoración correcta?

(Dato: El naranja de metilo es un colorante azoderivado y un indicador de pH con cambio de color de rosáceo a anaranjado entre pH 3,1 y 4,2)

	<u>Base:</u>	<u>Ácido:</u>	<u>Cambio en el punto final:</u>
a)	Fuerte	Fuerte	De anaranjado a rosáceo
b)	Débil	Fuerte	De anaranjado a rosáceo
c)	Fuerte	Fuerte	De rosáceo a anaranjado
d)	Débil	Fuerte	De rosáceo a anaranjado

26.- Considere la valoración ácido-base a 25 °C de 50 mL de ácido benzoico 0,1 mol dm<sup>-3</sup> empleando en la bureta NaOH 0,1 mol dm<sup>-3</sup>. La curva de valoración que se ha obtenido experimentalmente es la de la figura, donde se han marcado cuatro puntos A, B, C y D. Indique cuál de las siguientes proposiciones es incorrecta.



- El rojo de cresol (viraje entre 7,1 y 8,8) sería un buen indicador de pH para llevar a cabo la valoración.
- Sin contar el agua, en los puntos C y D hay dos bases presentes en la disolución.
- En el punto B la disolución contiene 0,0024 mol de ácido benzoico.
- En A, la concentración de ácido benzoico es aproximadamente el 75% de la inicial.

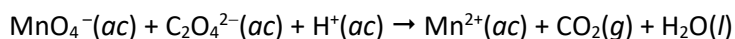


- 27.- En la reacción:  $I_2(ac) + I^-(ac) \rightarrow I_3^-(ac)$ , la base de Lewis es:
- $I_2$
  - $I^-$
  - $I_3^-$
  - Ninguna, ya que se trata de una reacción redox.
- 
- 28.- Una disolución acuosa contiene los siguientes iones:  $Ag^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Al^{3+}$ , todos ellos a la misma concentración  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Si a dicha disolución se le va añadiendo gota a gota otra disolución que contiene  $Na_3PO_4$ , ¿qué catión debería empezar a precipitar primero? (Datos de  $K_S$ :  $Ag_3PO_4 = 1 \cdot 10^{-6}$ ;  $Ca_3(PO_4)_2 = 1 \cdot 10^{-33}$ ;  $Mg_3(PO_4)_2 = 1 \cdot 10^{-24}$ ;  $AlPO_4 = 1 \cdot 10^{-20}$ )
- $Ag^+$
  - $Ca^{2+}$
  - $Mg^{2+}$
  - $Al^{3+}$
- 
- 29.- Una disolución acuosa contiene una concentración desconocida de  $Ba^{2+}$ . Cuando se le añaden 50 mL de una disolución  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  de  $Na_2SO_4$  se observa que comienza a precipitar  $BaSO_4$ . Si el volumen final al que se ha llegado es de 500 mL y el producto de solubilidad del  $BaSO_4$  es  $1,0 \cdot 10^{-10}$ , ¿cuál era la concentración original de  $Ba^{2+}$ ?
- $0,9 \cdot 10^{-9} \text{ M}$
  - $1,1 \cdot 10^{-9} \text{ M}$
  - $1,0 \cdot 10^{-10} \text{ M}$
  - $5,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$
- 
- 30.- El potencial de reducción de un electrodo de hidrógeno cuando está introducido en cierta disolución reguladora del pH (tampón o *buffer*) es  $-0,413 \text{ V}$ . Por tanto, el pH del tampón es:
- 1
  - 3
  - 7
  - 14

31.- Para resolver un ejercicio de clase, un grupo de alumnos necesita utilizar el potencial de reducción  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ , pero no consiguen encontrar el dato. Sin embargo, el profesor ha escrito en la pizarra que  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0) = -0,04 \text{ V}$  y  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) = -0,44 \text{ V}$ . De las proposiciones siguientes cuál es la correcta:

- a) Con la información de que disponen no se puede calcular el valor de  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ .
- b) El potencial que necesitan es  $+0,76 \text{ V}$ .
- c) El potencial que necesitan es  $+0,40 \text{ V}$ .
- d) Todas las anteriores son erróneas.

32.- Para la reacción redox:



Los coeficientes estequiométricos de los reactivos en la ecuación ajustada son:

	$\text{MnO}_4^-$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{H}^+$
a)	16	5	2
b)	2	5	16
c)	2	16	5
d)	5	16	2

33.- ¿Cuál será el potencial  $E_{\text{celda}}$  para la pila siguiente? ¿Es espontáneo el proceso tal como está escrito?



Datos:  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$  y  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$

- a)  $-1,07 \text{ V}$  y no espontánea.
- b)  $-1,13 \text{ V}$  y no espontánea.
- c)  $+1,07 \text{ V}$  y espontánea.
- d)  $+1,13 \text{ V}$  y espontánea.

34.- ¿Cuál de las siguientes proposiciones es verdadera para una celda electroquímica?

- a) La oxidación tiene lugar solo en el ánodo.
- b) La reducción tiene lugar solo en el ánodo.
- c) La oxidación tiene lugar tanto en el ánodo como en el cátodo.
- d) La reducción tiene lugar en el puente salino.

35.- Un alumno anotó las siguientes observaciones en su cuaderno de laboratorio:

- I. Un hilo de cobre limpio no reaccionó con una disolución  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .
- II. Un perdigón de plomo limpio se disolvió en una disolución  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{AgNO}_3$ , apareciendo cristales de plata metálica.
- III. Una pepita de plata no reaccionó con una disolución  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ .

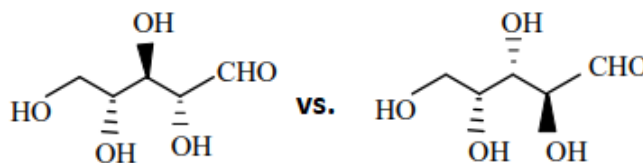
El orden de disminución del carácter reductor de los tres metales implicados es:

- a)  $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ag}$
- b)  $\text{Cu} > \text{Ag} > \text{Pb}$
- c)  $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ag}$
- d)  $\text{Pb} > \text{Ag} > \text{Cu}$

36.- Dos cubas electrolíticas de 500 L cada una están conectadas en serie. La primera contiene disolución acuosa 1 M de  $\text{CuSO}_4$  y la segunda disolución acuosa 1 M de  $\text{AgNO}_3$ . Si se hace circular una corriente de 0,8 A por el sistema durante 20 minutos, seleccione la proposición correcta de las siguientes:

- a) En el cátodo de la primera cuba se habrán depositado 0,316 g de cobre.
- b) En el ánodo de ambas cubas se desprenderá hidrógeno gaseoso.
- c) Las concentraciones finales de  $\text{CuSO}_4$  y  $\text{AgNO}_3$  serán iguales.
- d) El ánodo de la segunda cuba desprende 0,11 L de  $\text{O}_2$  medidos en condiciones normales.

37.- Indique la relación de isomería que existe entre la siguiente pareja de compuestos:

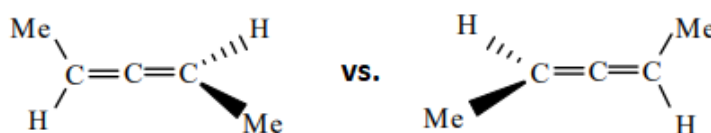


- a) Son homómeros.
- b) Son enantiómeros.
- c) Son diastereoisómeros.
- d) Son epímeros.

38.- Cuando se trata 1-bromo-1-metilciclohexano con etanol/KOH, ¿cuál será el producto final derivado del anterior que se forme mayoritariamente?

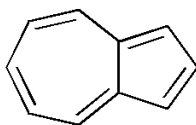
- a) 1-metilciclohexanol
- b) Metilidenciclohexano
- c) 1-metilciclohexeno
- d) Ciclohexanol

39.- A partir de la estructura de estos dos isómeros, ¿cuál es la relación que existe entre ellos?



- a) Son homómeros.
- b) Son enantiómeros.
- c) Son diastereoisómeros.
- d) Son epímeros.

40.- Según la regla de aromaticidad de Hückel, un compuesto cíclico se considera “aromático” si tiene dobles enlaces conjugados, es plano y contiene  $(4n + 2)$  electrones de tipo  $\pi$ , donde  $n$  es un entero positivo, que incluye cero. Compuestos similares que poseen  $(4n)$  electrones de tipo  $\pi$  son altamente inestables y se denominan compuestos “antiaromáticos”. Mientras que “no aromáticos” son los compuestos cíclicos, no planos, que pudieran tener conjugación y fueran susceptibles de que se les pudiera aplicar la regla de Hückel. Es muy interesante cómo los compuestos reajustan su forma tridimensional y estructuras electrónicas para rebajar sus energías. Según estas definiciones, ¿cómo se consideraría el siguiente compuesto?



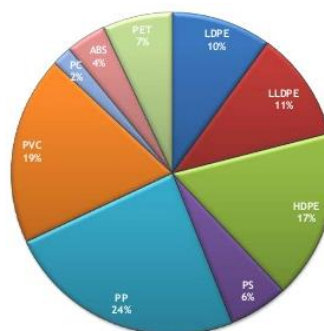
Azuleno o biciclo[5.3.0]decapentaeno

- a) Aromático.
- b) Antiaromático
- c) No Aromático.
- d) Ninguna de las anteriores respuestas es cierta.

- 41.- Los ácidos carboxílicos tienen una temperatura de ebullición mayor que la de los aldehídos, cetonas e incluso que los alcoholes de masa molecular comparable. Esto es debido fundamentalmente:
- A la formación de enlaces de hidrógeno intramolecular en los ácidos carboxílicos.
  - A la formación del ion carboxilato.
  - A la asociación de moléculas de ácido carboxílico vía fuerzas de atracción de *van der Waals*.
  - A la formación de enlaces de hidrógeno intermolecular en los ácidos carboxílicos.

- 42.- El tereftalato de polietileno, normalmente conocido como PET por su acrónimo en inglés, es un polímero muy ampliamente utilizado en nuestra sociedad. En relación con el mismo, ¿cuál de las siguientes proposiciones no es verdadera?

CONSUMO MUNDIAL DE POLÍMEROS



- Se obtiene mediante una reacción de policondensación.
  - Es uno de los polímeros que más ampliamente se recicla.
  - Es transparente y semirígido.
  - Químicamente es una poliamida.
- 
- 43.- Se conoce un número inmenso de aminoácidos (compuestos orgánicos que contienen un grupo amino y un grupo carboxilo). Pero solo 22 de ellos, que además son alfa-aminoácidos (los grupos amino y ácido se unen al mismo carbono de la cadena), forman parte de las proteínas. En una disolución acuosa cuyo pH sea inferior al  $pK_a$  del grupo carboxilo, ¿bajo qué forma o especie se encontrará presente un aminoácido?
- Existirá como anión.
  - Existirá como catión.
  - Existirá como *zwitterión* (globalmente neutro, pero con cargas eléctricas opuestas deslocalizadas sobre átomos diferentes).
  - Existirá como especie neutra sin cargas opuestas separadas.

44.- ¿Cuál o cuáles de las siguientes proposiciones son correctas?

- I. El número de cifras significativas en 2345,100 es tres.
- II. 0,00787 redondeado a dos cifras significativas se escribe como  $0,787 \cdot 10^{-2}$ .
- III. 340 redondeado a dos cifras significativas se escribe como  $0,34 \cdot 10^3$ .
- IV. El número de cifras significativas de 0,020 es dos.

- a) II y III
- b) III y IV
- c) I, II y IV
- d) Solo III.

45.- ¿Cuál de las siguientes expresiones matemáticas no representa una de las posibles variantes del Principio de Incertidumbre de Heisenberg? ( $x$  = posición;  $p = m v$ , cantidad de movimiento o momento lineal;  $v$  = velocidad;  $m$  = masa;  $E$  = energía;  $t$  = tiempo)

- a)  $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$
- b)  $\Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{h}{4\pi m}$
- c)  $\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{h}{4\pi}$
- d)  $\Delta E \cdot \Delta x \geq \frac{h}{4\pi}$

46.- El antibiótico cloranfenicol (o cloromicetina) se obtuvo por primera vez en 1947 a partir del hongo *Streptomyces venezuelae* descubierto por el especialista venezolano Enrique Tejera. Pero no es necesario cultivar el hongo para prepararlo, porque muy pronto se sintetizó en el laboratorio que dirigía Mildred Rebstock, una joven química norteamericana (28 años). Por su bajo coste, aún se emplea mucho en los países en vías de desarrollo. El oxígeno (24,8% en masa) es uno de los cinco elementos presentes en el cloranfenicol. Sabiendo que a partir de 5 g de cloranfenicol se generan volúmenes iguales de los gases nitrógeno y cloro ( $4,71 \text{ dm}^3$  a  $20^\circ\text{C}$  y 8 kPa), la fórmula del cloranfenicol debe ser:

- a)  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{O}_5$
- b)  $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{NClO}_2$
- c)  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NClO}_3$
- d) Ninguna de las anteriores es aceptable.

---

47.- Una disolución de urea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) en agua al 0,6% en masa tendrá aproximadamente la misma presión osmótica que:

- a) Una disolución al 0,006 % de glucosa.
- b) Una disolución  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  de glucosa.
- c) Una disolución  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  de glucosa.
- d) Una disolución al 3,6 % de glucosa.

---

48.- La UNESCO ha proclamado el año 2019, como “Año Internacional de la Tabla Periódica de los Elementos Químicos”. Tres son los elementos químicos cuyo descubrimiento se atribuye al mérito de investigadores españoles; pero ¿cuál es el elemento relacionado con Andrés Manuel del Río?

- a) Vanadio
  - b) Wolframio
  - c) Bismuto
  - d) Platino
-

## HOJA DE RESPUESTAS

Marque con una cruz (X) la casilla correspondiente a la respuesta correcta.

Nº	a	b	c	d
1				X
2			X	
3	X			
4				X
5			X	
6	X			
7			X	
8		X		
9	X			
10				X
11		X		
12				X
13			X	
14	X			
15			X	
16		X		

Nº	a	b	c	d
17				X
18			X	
19			X	
20	X			
21	X			
22		X		
23			X	
24	X			
25		X		
26				X
27		X		
28				X
29		X		
30			X	
31		X		
32		X		

Nº	a	b	c	d
33			X	
34	X			
35			X	
36	X			
37			X	
38			X	
39		X		
40	X			
41				X
42				X
43		X		
44		X		
45				X
46	X			
47		X		
48	X			