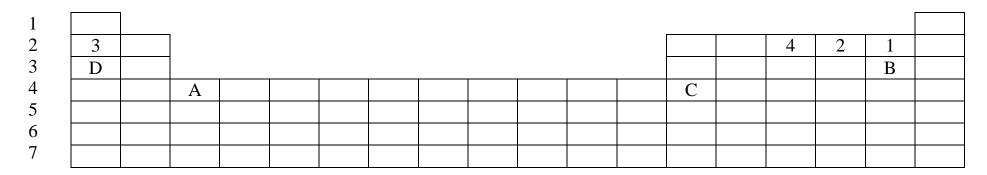
## SELECTIVIDAD QUÍMICA NAVARRA. 2021. JUNIO. OPCIÓN A.

A1.- Vista la siguiente tabla periódica,

- i) Realice la configuración electrónica fundamental de los elementos A, B, C y D (1 punto).
- ii) Ordene, por orden creciente de electronegatividad los elementos 1, 2, 3 y 4 (0,5 puntos).
- iii) Indique, para los elementos 1 y 2 cuál sería su estado de oxidación más probable y escriba el ion correspondiente (0,5 puntos).



- i) En primer lugar identificamos los cuatro elementos: A = Sc, B = Cl, C = Ga, D = Na. 1 = F, 2 = O, 3 = Li, 4 = N [Sc]  $= 1s^2$ ,  $2s^2 2p^6$ ,  $3s^2 3p^6$ ,  $4s^2 3d^1$  [Cl]  $= 1s^2$ ,  $2s^2 2p^6$ ,  $3s^2 3p^5$  [Ga]  $= 1s^2$ ,  $2s^2 2p^6$ ,  $3s^2 3p^6$ ,  $4s^2 3d^{10} 4p^1$  [Na]  $= 1s^2$ ,  $2s^2 2p^6$ ,  $3s^1 3p^6$ ,  $4s^2 3d^{10} 4p^2$  [Na]  $= 1s^2$ ,  $2s^2 2p^6$ ,  $3s^1 3p^6$ ,  $4s^2 3d^{10} 4p^2$  [Na]  $= 1s^2$ ,  $2s^2 2p^6$ ,  $3s^1 3p^6$ ,  $4s^2 3d^{10} 4p^2$  [Na]  $= 1s^2$ ,  $2s^2 2p^6$ ,  $3s^1 3p^6$ , 3
- ii) 3 < 4 < 2 < 1 Li < N < O < F
- iii) 1: -1, F- 2: -2, O<sup>2-</sup>.

A2.- Para la reacción 2 NO (g) +  $O_2$  (g)  $\longrightarrow$   $N_2O_2$  (g); se ha determinado experimentalmente que su ecuación de velocidad es  $v = k [NO]^2$ . El mecanismo propuesto es el siguiente:

Etapa 1:  $2 \text{ NO } (g) \longrightarrow N_2O_2(g)$  Etapa 2:  $N_2O_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2 \text{ NO}_2(g)$ 

- i) Justifique cuál de las dos etapas es la lenta. Justifiqué cómo afectará a la velocidad de reacción duplicar la concentración de NO. ¿Y duplicar la concentración de O<sub>2</sub>? (1 punto).
- ii) Explique brevemente el funcionamiento de un catalizador. ¿Influirá en la velocidad de la reacción? ¿Y en la cantidad del producto obtenido? (1 punto).
- i) La velocidad de la reacción depende principalmente de la etapa lenta. Si la etapa lenta fuera la segunda, la ecuación de velocidad incluiría la concentración del O<sub>2</sub>. Como solo depende de la concentración del NO, deducimos que la etapa lenta es la primera.

Como la concentración de NO está elevada al cuadrado, la velocidad se verá multiplicada por cuatro. La velocidad no depende de la concentración del oxígeno. Por lo tanto no se ve afectada.

ii) Es una sustancia que modifica el mecanismo de la reacción haciendo que disminuya la energía de activación (catalizadores positivos), aumentando por tanto la velocidad. En el proceso el catalizador no se consume, por lo que pequeñas cantidades puede modificar fuertemente la velocidad de la reacción. Los inhibidores son catalizadores que disminuyen la velocidad de las reacciones. Sin embargo no alteran los valores termodinámicos ni la posición de los equilibrios por lo que la cantidad de producto obtenido no se ve modificada.

- A3.- Una disolución de ácido metanoico de concentración 0,2 molar tiene el mismo pH que una disolución acuosa de cloruro de hidrógeno de concentración  $6 \cdot 10^{-3}$  M.
- i) Calcule el pH y la constante de acidez K<sub>a</sub> del ácido metanoico (1,25 puntos).
- ii) Halle el grado de ionización del ácido metanoico si la concentración inicial del ácido metanoico fuese 0,1 M (0,75 puntos).
- i) Como el cloruro de hidrógeno es un ácido fuerte está totalmente disociado y por tanto la concentración de iones hidronio es la misma que la del ácido.  $HCl + H_2O \longrightarrow Cl^- + H_3O^+$

$$[H_3O^+] = 6 \cdot 10^{-3}$$
  $pH = -\log[H_3O^+] = -\log(6 \cdot 10^{-3}) = 2,22$ 

$$HCOOH + H_2O \iff HCOO^- + H_3O^+$$
  
 $c(1-\alpha)$   $c\alpha$   $c\alpha$ 

Concentraciones en el equilibrio:

La concentración de iones hidronio es la misma en las disoluciones ya que sus pH son iguales.

$$K_a = \frac{[HCOO^-] \cdot [H_3O^+]}{[HCOOH]} = \frac{[H_3O^+]^2}{0.2 - [H_3O^+]} = \frac{(6 \cdot 10^{-3})^2}{0.2 - 6 \cdot 10^{-3}} = 1.86 \cdot 10^{-4}$$

ii)

$$K_a = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1-\alpha} \cong c \cdot \alpha^2$$
  $\alpha = \sqrt{K_a/c} = \sqrt{1,86 \cdot 10^{-4}/0,1} = 0,043$ 

Debido a que el ácido metanoico es débil podemos despreciar el grado de disociación con respecto a la unidad.

A4.- El estaño reacciona con el ácido nítrico y se obtiene óxido de estaño (II), monóxido de nitrógeno y agua.

- i) Escriba la ecuación y ajústela por el método del ion-electrón (1 punto).
- ii) Calcule el volumen de ácido nítrico 1 M que se necesitará para convertir todo el estaño que hay en 30 g de una aleación (85 % de estaño en masa) en óxido de estaño (ii) (1 punto).

Datos: Masas atómicas. Estaño = 118,7.

i) Oxidación: 
$$(Sn + H_2O \longrightarrow SnO + 2 H^+ + 2 e^-) \times 3$$
 Reducción: 
$$(NO_3^- + 4 H^+ + 3 e^- \longrightarrow NO + 2 H_2O) \times 2$$

\_\_\_\_\_

Reacción iónica: 
$$3 \text{ Sn} + 3 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ NO}_3^- + 8 \text{ H}^+ \longrightarrow 3 \text{ SnO} + 6 \text{ H}^+ + 2 \text{ NO} + 4 \text{ H}_2\text{O}$$

$$3 \text{ Sn} + 2 \text{ NO}_3^- + 2 \text{ H}^+ \longrightarrow 3 \text{ SnO} + 2 \text{ NO} + \text{H}_2\text{O}$$

Reacción molecular: 
$$3 \text{ Sn} + 2 \text{ HNO}_3 \longrightarrow 3 \text{ SnO} + 2 \text{ NO} + \text{H}_2\text{O}$$

ii)

$$m(Sn) = 30 \cdot 0.85 = 25.5 g$$
  $n(Sn) = \frac{25.5}{118.7} = 0.215 \text{ moles}$ 

$$n(HNO_3) = \frac{0.215}{3} \cdot 2 = 0.143 \text{ moles}$$
  $M = \frac{n}{V}$   $V = \frac{n}{M} = \frac{0.143}{1} = 0.143 L = 143 mL$ 

- A5.- i) Explique el concepto de isomería (0,5 puntos).
- ii) Formule y nombre cinco isómeros de un compuesto cuya fórmula corresponde a  $C_6H_{14}$ , señalando el tipo de isomería entre dichos isómeros (1,5 puntos).
- i) Dos compuestos son isómeros cuando teniendo la misma fórmula molecular presentan estructuras químicas diferentes, y por lo tanto propiedades distintas.
- ii) Todos los compuestos propuestos son alcanos que presentan isomería de cadena, ya que los átomos de carbono forman diferentes esqueletos carbonados.

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$
  
Hexano

$$CH_3 - CH(CH_3) - CH_2 - CH_2 - CH_3$$
  
2-metilpentano

$$CH_3 - CH_2 - CH(CH_3) - CH_2 - CH_3$$
  
3-metilpentano

$$CH_3 - C(CH_3)_2 - CH_2 - CH_3$$
  
2,2-dimetilbutano

$$CH_3 - CH(CH_3) - CH(CH_3) - CH_3$$
  
2,3-dimetilbutano

## SELECTIVIDAD QUÍMICA NAVARRA. 2021. JUNIO. OPCIÓN B.

- B1.- i) Represente el ciclo de Born-Haber para el óxido de magnesio, MgO, a partir de magnesio y oxígeno en condiciones estándar (1 punto).
- ii) Calcule la energía reticular del óxido de magnesio a partir de las siguientes entalpías: de formación del óxido de magnesio 605 kJ/mol, entalpía de sublimación del magnesio 146,1 kJ/mol, de disociación del oxígeno 494 kJ/mol, 1ª ionización del magnesio 737,7 kJ/mol, 2ª ionización del magnesio 1.450,7 kJ/mol, 1ª afinidad electrónica del oxígeno 142 kJ/mol, 2ª afinidad electrónica del oxígeno 879 kJ/mol (1 punto).

i) 
$$Mg (s) + \Delta Hs (Mg) \rightarrow Mg (g) + 1^{a}Ei + 2^{a}Ei \rightarrow Mg^{2+} (g) \longrightarrow U + MgO (s)$$

$$U + MgO (s)$$

$$\Delta H_{f}^{0}$$
ii) 
$$\Delta H_{f}^{0} = \Delta H_{s} + 1^{a}Ei + 2^{a}Ei + \frac{1}{2} \cdot E_{D} + 1^{a}AE + 2^{a}AE + U$$

$$-605 = 146,1 + 737,7 + 1450,7 + 0,5 \cdot 494 - 142 + 879 + U \qquad U = -3923,5 \ kJ/mol$$

B2.- En un recipiente de 1,0 L se introducen 0,4 mol de  $PCl_5$ , 0,3 mol de  $PCl_3$  y 0,2 mol de  $Cl_2$  (g) a 25 °C. Sabiendo que  $K_c$  a dicha temperatura es 0,042 para la reacción  $PCl_5$  (g)  $\longrightarrow$   $PCl_3$  (g) +  $Cl_2$  (g),

i) indique cómo evolucionará la reacción para alcanzar el equilibrio y halle las concentraciones de las tres sustancias en el equilibrio (1,5 puntos).

ii) Calcule el valor de K<sub>p</sub> a dicha temperatura (0,5 puntos).

Datos:  $R = 0.082 \text{ atm} \cdot L \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

i) 
$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$
 Moles en el inicio: 0,4 0,3 0,2 Moles en el equilibrio: 0,4 + x 0,3 - x 0,2 - x

Calculamos el cociente de equilibrio. Si es menor que la constante de equilibrio, este evoluciona hacia la derecha, si es mayor evoluciona hacia la izquierda. Como el volumen es un litro la concentración es igual al número de moles.

$$Q_c = \frac{[PCl_3]_0 \cdot [Cl_2]_0}{[PCl_5]_0} = \frac{0.3 \cdot 0.2}{0.4} = 0.15 > K_c$$
 La reacción evoluciona hacia la izquierda

$$K_c = 0.042 = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{(0.3 - x) \cdot (0.2 - x)}{0.4 + x}$$
  $x = 0.097$ 

$$[PCl_5] = 0.4 + 0.097 = 0.497 \, M \qquad [PCl_3] = 0.3 - 0.097 = 0.203 \, M \qquad [Cl_2] = 0.2 - 0.097 = 0.103 \, M$$
 ii) 
$$K_n = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 0.042 \cdot (0.082 \cdot 298)^1 = 1.026$$

B3.- i) Teniendo en cuenta que el cloruro de amonio se disocia completamente en sus iones en disolución acuosa, escriba todos los equilibrios que tienen lugar en una disolución acuosa de cloruro de amonio de concentración 0,4 M (0,5 puntos).

ii) Calcule el pH de dicha disolución (1,5 puntos).

Datos:  $K_b$  del amoniaco = 1,8·10<sup>-5</sup>;  $K_w = 1,0\cdot10^{-14}$ .

i) 
$$NH_4C1 \longrightarrow NH_4^+ + C1^-$$

Cl<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O No reaccionan ya que el ácido conjugado del Cl<sup>-</sup>, el HCl, es un ácido fuerte y por lo tanto el Cl<sup>-</sup> es una base muy débil.

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

Concentraciones en el equilibrio:

La formación de los iones hidronio explica que la disolución del cloruro de amonio sea ácida.

ii)

$$K_w = K_a \cdot K_b$$
  $K_a(NH_4^+) = \frac{10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} = 5.56 \cdot 10^{-10}$ 

$$K_a = \frac{[NH_3] \cdot [H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{[H_3O^+]^2}{0.4 - [H_3O^+]} \cong \frac{[H_3O^+]^2}{0.4} \qquad [H_3O^+] = \sqrt{0.4 \cdot 5.56 \cdot 10^{-10}} = 1.49 \cdot 10^{-5}$$

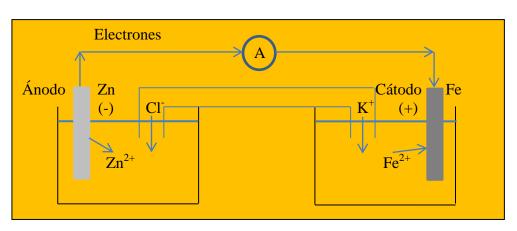
$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 1{,}49 \cdot 10^{-5} = 4{,}83$$

He despreciado la concentración de iones hidronio con respecto a la concentración inicial de iones amonio porque el equilibrio está muy desplazado hacia la izquierda ya que el ion amonio es un ácido débil.

- B4.- Una pila está representada por el siguiente esquema: Zn / Zn<sup>2+</sup> (1M) // Fe<sup>2+</sup> (1M) / Fe.
- i) Dibújela señalando cuál es el electrodo positivo y cuál el negativo (0,5 puntos).
- ii) Escriba las dos semirreacciones indicando ánodo y cátodo y qué especie actúa como reductor y cuál como oxidante (0,5 puntos).
- iii) Halle la diferencia de potencial en los bornes de la pila (0,5 puntos).
- iv) Explique qué funciones tiene el puente salino, ponga un ejemplo de sustancia que pueda actuar como puente salino e indique el movimiento de los iones (0,5 puntos).

Datos: 
$$E^{o}$$
 (Fe<sup>2+</sup> / Fe) = -0,44 V;  $E^{o}$  (Zn<sup>2+</sup> /Zn) = -0,76 V.

i)





$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$$
  $E^{o} = 0.76 \text{ V}$   
 $Fe^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Fe$   $E^{o} = -0.44 \text{ V}$ 

$$E^{o} = 0.76 \text{ V}$$

$$Fe^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Fe^{-}$$

$$E^{o} = -0.44 \text{ V}$$

Reacción global: 
$$Zn + Fe^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Fe \qquad E^{\circ} = 0.32 \text{ V}$$

$$E^{o} = 0.32 \text{ V}$$

El reductor es la sustancia que se oxida, el Zn. El oxidante es la sustancia que se reduce, el Fe<sup>2+</sup>.

iv) Explique qué funciones tiene el puente salino, ponga un ejemplo de sustancia que pueda actuar como puente salino e indique el movimiento de los iones (0,5 puntos).

Datos:  $E^{o}$  (Fe<sup>2+</sup> / Fe) = -0,44 V;  $E^{o}$  (Zn<sup>2+</sup> /Zn) = -0,76 V.

El puente salino pone en contacto las dos disoluciones de la pila manteniéndolas separadas. Además permite que se mantenga la neutralidad en dichas disoluciones. Se usan sustancias solubles en agua que no interfieren en la oxidación del reductor ni en la reducción del oxidante. Un ejemplo puede ser el KCl.



- B5.- i) Formule los compuestos siguientes: Ácido metanoico, etanonitrilo, etilamina (etanamina), propanamida y propanoato de etilo (0,5 puntos).
- ii) Nombre los siguientes compuestos: CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHO, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CHOHCH<sub>3</sub> (0,5 puntos).
- iii) Indique si entre las diez sustancias anteriores hay algunas que son isómeros entre sí. En caso afirmativo, identifique el tipo de isomería que presentan (1 punto).
- i) HCOOH  $CH_3-CN \qquad CH_3-CH_2-NH_2 \qquad CH_3-CH_2-CONH_2 \qquad CH_3-CH_2-COO-CH_2-CH_3 \\$
- ii) Propan-1-ol; Propanona; Butanal; Etil metil éter; propan-2-ol.
- iii) Los isómeros deben tener la misma fórmula molecular. En nuestro caso son las siguientes: Propan-1-ol, propan-2-ol y etil metil éter. Los dos alcoholes son isómeros de posición, mientras que el éter es isómero de función de los dos alcoholes. Las tres sustancias tienen de fórmula molecular: C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O.

