

INSTRUCCIONES GENERALES Y CALIFICACIÓN

Después de leer atentamente el examen, responda a cinco preguntas cualesquiera a elegir entre las diez que se proponen.

TIEMPO Y CALIFICACIÓN: 90 minutos. Todas las preguntas se calificarán sobre 2 puntos.

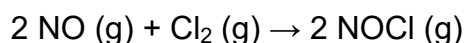
A.1 Considere los elementos A, B y C, con números atómicos Z, Z+1 y Z+2, respectivamente. Sabiendo que B es el gas noble del segundo periodo, responda a las siguientes preguntas:

- (0,5 puntos) Para cada elemento identifique su nombre y símbolo, escriba su configuración electrónica, e indique cuántos electrones desapareados tiene.
- (0,5 puntos) Justifique cuál es el ion más estable de los elementos A y C, indicando el tipo de ion y el símbolo.
- (0,5 puntos) Razone cuál de ellos tiene el mayor radio iónico.
- (0,5 puntos) Formule y nombre el compuesto formado con los elementos A y C, y explique qué tipo de enlace presenta.

A.2 Responda a las siguientes cuestiones:

- (0,75 puntos) Indique cuál o cuáles de los siguientes compuestos presenta isomería geométrica. Escriba la fórmula desarrollada y el nombre de cada isómero.
i) Propeno ii) But-1-eno iii) Pent-2-eno iv) Propen-2-ol
- (0,75 puntos) Complete las siguientes reacciones, nombre todos los compuestos orgánicos, e indique el tipo de reacción.
i) Hex-1-eno + HCl → ii) Propan-2-ol + *oxidante* →
- (0,5 puntos) Nombre los siguientes compuestos e indique cuál es el grupo característico principal.
i) CH₃-CH=CH-CHO ii) H-COO-CH(CH₃)-CH₂-CH₃

A.3 La siguiente reacción es de orden 2 respecto al monóxido de nitrógeno y de orden 1 respecto al cloro:



- (0,5 puntos) Escriba la ecuación de velocidad para dicha reacción, y deduzca las unidades de la constante de velocidad si las concentraciones se miden en mol·L⁻¹ y el tiempo en s.
- (0,5 puntos) A partir de la ecuación de Arrhenius, explique cómo afecta a la velocidad de la reacción un aumento de temperatura.
- (0,5 puntos) Determine la variación de energía de Gibbs estándar de la reacción a 25 °C.
- (0,5 puntos) Justifique si la reacción es espontánea o no a dicha temperatura.

Datos. A 25 °C, ΔH°_f (kJ·mol⁻¹): NOCl = 51,7; NO = 90,3; S° (J·mol⁻¹·K⁻¹): NO = 210,6; Cl₂ = 223,0; NOCl = 261,7.

A.4 Se han preparado disoluciones acuosas 0,20 M de los siguientes compuestos a 25 °C: hidróxido de sodio, ácido propanoico, cloruro de amonio, cloruro de potasio y etanoato de sodio.

- (1 punto) Calcule el pH de las disoluciones de hidróxido de sodio y ácido propanoico.
- (1 punto) Ordene las disoluciones de cloruro de amonio, cloruro de potasio y etanoato de sodio de mayor a menor carácter ácido. Justifique la respuesta formulando las reacciones de ionización de cada especie, y las de hidrólisis del ion que lo requiera.

Datos. pK_a (ácido propanoico) = 4,9; pK_a (ácido acético) = 4,75; pK_b (amoníaco) = 4,75.

A.5 El dicromato de potasio reacciona con el cloruro de hierro(II) en disolución de ácido clorhídrico, obteniéndose como productos: cloruro de cromo(III), cloruro de hierro(III), cloruro de potasio y agua.

- a) (1 punto) Formule y ajuste por el método del ion electrón las semirreacciones de oxidación y reducción. Indique las especies oxidante y reductora. Ajuste la reacción iónica y la molecular.
- b) (1 punto) Determine qué masa de dicromato de potasio se necesitará para que reaccione completamente con 50 mL de disolución de cloruro de hierro(II) 0,60 M.
- Datos. Masas atómicas (u): O = 16,0; K = 39,1; Cr = 52,0.

B.1 Considere las moléculas: PF₃ y OCS, y responda a las siguientes cuestiones:

- a) (0,75 puntos) Represente sus estructuras de Lewis e indique cuántos pares de electrones no enlazantes tiene el átomo central.
- b) (0,75 puntos) Indique y represente sus geometrías moleculares de acuerdo con la teoría RPECV, y escriba la hibridación del átomo central.
- c) (0,5 puntos) Justifique la polaridad de cada una.

B.2 Responda a las siguientes preguntas:

- a) (0,75 puntos) Escriba la fórmula semidesarrollada de los siguientes compuestos:
i) Ácido etanodioico ii) 2-Metilbutanoato de propilo iii) 2,3,3-Trimetilpentanal
- b) (0,5 puntos) Formule una reacción de esterificación o condensación en la que se obtenga como producto 2-metilbutanoato de propilo, y nombre los reactivos.
- c) (0,75 puntos) Formule y ajuste la reacción de combustión de etanol. A partir de ella, determine la riqueza en etanol de una muestra de 17 g sabiendo que al reaccionar con exceso de oxígeno se obtienen 14,2 L de dióxido de carbono medidos a 25 °C y 785 mmHg.
- Datos. R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹. Masas atómicas (u): H = 1,0; C = 12,0; O = 16,0.

B.3 Se introduce cierta cantidad de COCl₂ en un recipiente de 1,0 L a 500 K y 0,94 atm, produciéndose su descomposición según la reacción: COCl₂ (g) ⇌ CO (g) + Cl₂ (g). Sabiendo que a dicha temperatura el valor de K_p es 0,19, calcule:

- a) (0,5 puntos) La concentración molar inicial de COCl₂.
- b) (0,75 puntos) Las concentraciones molares de cada especie en el equilibrio.
- c) (0,75 puntos) La presión parcial de cada uno de los gases en el equilibrio. Dato. R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹.

B.4 Una muestra que está contaminada con 8,37·10⁻⁴ mg/L de Cd²⁺, se hace reaccionar con un hidróxido para eliminar parte del Cd²⁺, precipitándolo en forma de hidróxido de cadmio.

- a) (0,75 puntos) Formule el equilibrio de solubilidad del hidróxido de cadmio en agua, detallando el estado de agregación de cada especie. Escriba la expresión de la K_s.
- b) (0,75 puntos) Calcule el pH mínimo necesario para que se inicie la precipitación del hidróxido.
- c) (0,5 puntos) Tras la precipitación de cierta cantidad de hidróxido de cadmio, se añade cloruro de cadmio a la disolución. Razone qué efecto tiene lugar y cómo afecta a la solubilidad del hidróxido.

Datos. K_s (hidróxido de cadmio) = 1,2·10⁻¹⁴; Masa atómica (u): Cd = 112,4.

B.5 Considere los potenciales de reducción que se indican y conteste razonadamente:

- a) (1 punto) Combinando dos electrodos de los especificados, justifique cuales forman la pila con el potencial más positivo. Escriba las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo, y calcule el potencial de dicha pila.
- b) (1 punto) Se dispone de dos recipientes con disoluciones de nitrato de plata y nitrato de manganeso (II) y en cada uno se introduce una barra de hierro. ¿En cuál de ellos se formará una capa del otro metal sobre la barra de hierro? Razone la respuesta.

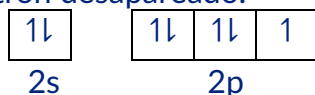
Datos. $E^{\circ}(\text{V})$: $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn} = -1,18$; $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44$; $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb} = -0,125$; $\text{Ag}^{+}/\text{Ag} = 0,80$; $\text{Au}^{3+}/\text{Au} = 1,52$.

SOLUCIONES

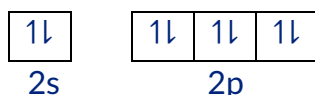
A.1 Considere los elementos A, B y C, con números atómicos Z, Z+1 y Z+2, respectivamente.

Sabiendo que B es el gas noble del segundo periodo, responda a las siguientes preguntas:

- (0,5 puntos) Para cada elemento identifique su nombre y símbolo, escriba su configuración electrónica, e indique cuántos electrones desapareados tiene.
 - (0,5 puntos) Justifique cuál es el ion más estable de los elementos A y C, indicando el tipo de ion y el símbolo.
 - (0,5 puntos) Razone cuál de ellos tiene el mayor radio iónico.
 - (0,5 puntos) Formule y nombre el compuesto formado con los elementos A y C, y explique qué tipo de enlace presenta.
- a) Si B es el gas noble del segundo periodo, entonces B es el Ne (neón) y su número atómico es 10; luego Z es 9. Por tanto, A es el flúor (F) y C es el sodio (Na) y las configuraciones son: A (Z = 9): $1s^2 2s^2 2p^5$ si tenemos en cuenta los electrones que hay en cada orbital, podemos comprobar que A tiene un electrón desapareado.



B (Z = 10): $1s^2 2s^2 2p^6$; en este elemento no hay electrones desapareados



C (Z = 11): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; el sodio tiene también un electrón desapareado

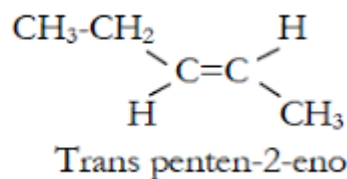
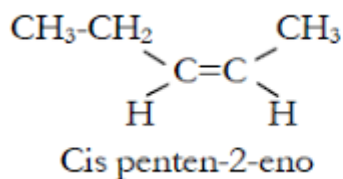


- De A es el anión A^- : $F^-: 1s^2 2s^2 2p^6$; de C es el catión C^+ : $Na^+: 1s^2 2s^2 2p^6$
- El F^- tiene mayor radio que el Na^+ porque, aunque los dos son isoelectrónicos, es decir, tienen el mismo número de electrones; el Na^+ tiene más protones que el F^- y por lo tanto el núcleo atrae con más fuerza a los electrones haciendo que el radio sea menor.
- El compuesto es el NaF, fluoruro de sodio. Se forma mediante un enlace iónico al combinarse un metal como el Na con un no metal como el F, con una diferencia de electronegatividad grande entre los componentes del compuesto.

A.2 Responda a las siguientes cuestiones:

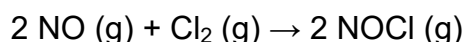
- (0,75 puntos) Indique cuál o cuáles de los siguientes compuestos presenta isomería geométrica. Escriba la fórmula desarrollada y el nombre de cada isómero.
i) Propeno ii) But-1-eno iii) Pent-2-eno iv) Propan-2-ol
- (0,75 puntos) Complete las siguientes reacciones, nombre todos los compuestos orgánicos, e indique el tipo de reacción.
i) Hex-1-eno + HCl → ii) Propan-2-ol + *oxidante* →
- (0,5 puntos) Nombre los siguientes compuestos e indique cuál es el grupo característico principal.
i) $CH_3-CH=CH-CHO$ ii) $H-COO-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

- a) Presenta isomería geométrica el pent-2-eno



- b) i) $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ 2-clorohexano
 $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ 1-clorohexano
 La reacción es de adición
 ii) $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3 + \text{oxidante} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ propanona. Es una oxidación
- c) i) $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$ es el but-2-enal y el grupo funcional es un aldehído
 ii) $\text{H-COO-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$ es el metanoato de 1-metilpropilo y es un éster.

A.3 La siguiente reacción es de orden 2 respecto al monóxido de nitrógeno y de orden 1 respecto al cloro:



- a) (0,5 puntos) Escriba la ecuación de velocidad para dicha reacción, y deduzca las unidades de la constante de velocidad si las concentraciones se miden en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y el tiempo en s.
 b) (0,5 puntos) A partir de la ecuación de Arrhenius, explique cómo afecta a la velocidad de la reacción un aumento de temperatura.
 c) (0,5 puntos) Determine la variación de energía de Gibbs estándar de la reacción a 25 °C.
 d) (0,5 puntos) Justifique si la reacción es espontánea o no a dicha temperatura.
 Datos. A 25 °C, ΔH_f° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): $\text{NOCl} = 51,7$; $\text{NO} = 90,3$; S° ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$): $\text{NO} = 210,6$; $\text{Cl}_2 = 223,0$; $\text{NOCl} = 261,7$.

- a) Teniendo en cuenta los órdenes parciales de los componentes de la reacción:

$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$$

La constante es: $k = \frac{v}{[\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]} \rightarrow k = \frac{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}{(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^3} = \text{mol}^{-2}\text{L}^2\text{s}^{-1}$

- b) Según Arrhenius

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Si aumentamos la temperatura, según Arrhenius, aumentamos la constante de velocidad y por tanto aumenta la velocidad de reacción.

- c) Primero calculamos la entalpía, a continuación la entropía y a partir de esos dos valores y teniendo en cuenta la temperatura, calculamos la energía libre de Gibbs.

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= 2 \Delta H_f^\circ \text{NOCl} - (2 \cdot \Delta H_f^\circ \text{NO} + \Delta H_f^\circ \text{Cl}_2) = (2 \cdot 51,7) - (2 \cdot 90,3 + 0) \\ &= -77,2 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= 2 \Delta S^\circ \text{NOCl} - (2 \cdot \Delta S^\circ \text{NO} + \Delta S^\circ \text{Cl}_2) = (2 \cdot 261,7) - (2 \cdot 210,6 + 223,0) \\ &= -120,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = -77,2 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} - [298 \text{ K} \cdot (-120,8 \cdot 10^{-3} \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})]$$

$$= -\frac{41'2 \text{ KJ}}{\text{mol}}$$

d) Como $\Delta G^0 < 0$, la reacción es espontánea a 25° C

A.4 Se han preparado disoluciones acuosas 0,20 M de los siguientes compuestos a 25 °C: hidróxido de sodio, ácido propanoico, cloruro de amonio, cloruro de potasio y etanoato de sodio.

- a) (1 punto) Calcule el pH de las disoluciones de hidróxido de sodio y ácido propanoico.
 b) (1 punto) Ordene las disoluciones de cloruro de amonio, cloruro de potasio y etanoato de sodio de mayor a menor carácter ácido. Justifique la respuesta formulando las reacciones de ionización de cada especie, y las de hidrólisis del ion que lo requiera.
 Datos. pKa (ácido propanoico) = 4,9; pKa (ácido acético) = 4,75; pKb (amoníaco) = 4,75.

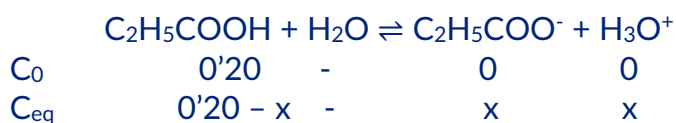
a) El hidróxido de sodio es una base fuerte y se disocia por completo:



Por tanto, la concentración de OH^- será la misma que la del NaOH original. Con ello, calculamos el pOH y a partir de ahí el pH

$$[\text{OH}^-] = 0'20 \text{ M} \rightarrow \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0'20 = 0'70 \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0'70 = 13'3.$$

Para calcular el pH del ácido propanoico, tenemos que calcular la concentración de protones; para ellos hacemos la tabla de equilibrio ya que tenemos que el ácido propanoico es un ácido débil y eso lo sabemos porque nos dan como dato una pKa alta y por tanto la Ka es muy pequeña:



$$K_a = 10^{-\text{pKa}} = 10^{-4'9} = 1'3 \cdot 10^{-5}$$

$$K_a = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}]} \rightarrow 1'3 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{(0'20-x)} \approx \frac{x^2}{(0'20)}$$

Podemos aproximar y despreciar x en el denominador porque la Ka es suficientemente pequeña y eso nos indica que lo que se ha disociado es muy poco respecto a la concentración inicial.

$$\text{Hacemos los cálculos y nos da que } x = 1'6 \cdot 10^{-3} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1'6 \cdot 10^{-3} = 2'8.$$

b) Cloruro de amonio: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$. El Cl^- no se hidroliza ya que procede de un ácido fuerte (HCl), pero el NH_4^+ sí porque procede de una base débil (NH_3) y por tanto es un ácido conjugado "fuerte".



Como se producen H_3O^+ , la disolución es ácida.

Cloruro de potasio: $\text{KCl} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$ Ninguno de los iones se hidroliza porque proceden de una base fuerte (KOH) y un ácido fuerte (HCl), luego son conjugados muy débiles.

En consecuencia, la disolución es neutra.

Etanoato de sodio: $\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$. En este caso el Na^+ no hidroliza al venir de una base fuerte (NaOH) pero el CH_3COO^- sí, ya que el ácido de procedencia (CH_3COOH) es un ácido débil.



Al dar OH^- la disolución es básica.

Por tanto, el orden decreciente en cuanto a la acidez de las disoluciones es:



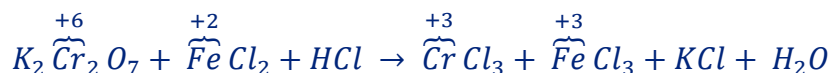
A.5 El dicromato de potasio reacciona con el cloruro de hierro (II) en disolución de ácido clorhídrico, obteniéndose como productos: cloruro de cromo (III), cloruro de hierro (III), cloruro de potasio y agua.

a) (1 punto) Formule y ajuste por el método del ion electrón las semirreacciones de oxidación y reducción. Indique las especies oxidante y reductora. Ajuste la reacción iónica y la molecular.

b) (1 punto) Determine qué masa de dicromato de potasio se necesitará para que reaccione completamente con 50 mL de disolución de cloruro de hierro (II) 0,60 M.

Datos. Masas atómicas (u): O = 16,0; K = 39,1; Cr = 52,0.

a) Primero formulamos la reacción:



Vemos que se reduce el Cr y se oxida el Fe, por tanto, la **especie oxidante es el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$** ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) y la **especie reductora es el FeCl_2** (Fe^{2+}).

Las semirreacciones son:

Semirreacción de oxidación: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$

Semirreacción de reducción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$

Hacemos los ajustes de elementos distintos de H y O; introducimos H_2O en el lado en donde hay menos O ya que estamos en medio ácido e introducimos los H^+ que sean necesarios y por último, ajustamos los electrones y tendremos la ecuación iónica:

Semirreacción de oxidación: $(\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}) \times 6$

Semirreacción de reducción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

Ecuación iónica: $6 \text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 6 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

Reacción molecular:



b) Por estequiometría comprobamos que 1 mol de dicromato de potasio reacciona con 6 de cloruro de hierro (II).

Hacemos los cálculos correspondientes:

1- Calculamos los moles de FeCl_2 a partir de la fórmula de la molaridad:

$$M = \frac{n^{\circ} \text{ moles}}{V} \rightarrow n^{\circ} \text{ moles} = M \cdot V$$

$$n^{\circ} \text{ moles } FeCl_2 = 0'6 \frac{\text{mol}}{L} \cdot 0'05 L = 0'03 \text{ mol}$$

2- Por la relación de moles entre las dos especies, calculamos el número de moles del dicromato de potasio que se necesitan:

$$\frac{1 \text{ mol de } K_2Cr_2O_7}{6 \text{ mol de } FeCl_2} = \frac{x}{0'03 \text{ mol } FeCl_2} \rightarrow n^{\circ} \text{ moles } K_2Cr_2O_7 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

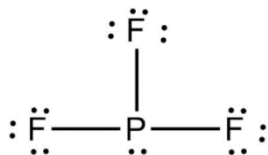
3- A partir de los moles, calculamos la masa:

$$n^{\circ} \text{ moles} = \frac{\text{masa}}{Mm} \rightarrow \text{masa} = n^{\circ} \text{ moles} \cdot Mm \rightarrow \text{masa } K_2Cr_2O_7 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 294'2 \text{ gr/mol} = 1'47 \text{ gr} \approx 1'5 \text{ g}$$

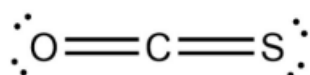
B.1 Considere las moléculas: PF₃ y OCS, y responda a las siguientes cuestiones:

- a) (0,75 puntos) Represente sus estructuras de Lewis e indique cuántos pares de electrones no enlazantes tiene el átomo central.

El PF₃ dispone en su átomo central un par no enlazante.

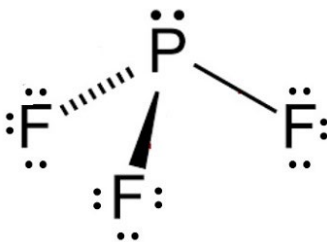


El OCS en su átomo central no dispone de pares no enlazantes.

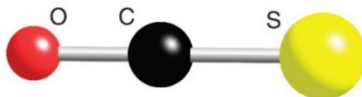


- b) (0,75 puntos) Indique y represente sus geometrías moleculares de acuerdo con la teoría RPECV, y escriba la hibridación del átomo central.

El PF₃ tiene una geometría pirámide trigonal y su átomo central tiene una hibridación sp³.



El OCS tiene una geometría lineal, por lo que su hibridación será sp.



- c) (0,5 puntos) Justifique la polaridad de cada una.

El PF₃ es una molécula polar ya que sus momentos dipolares no se cancelan por geometría, además dispone de un par de electrones libre sobre el átomo central.

El OCS es una molécula polar ya que dispone de enlaces polares, con momentos dipolares que no se cancelan ya que tienen distinta magnitud.

B.2 Responda a las siguientes preguntas:

- a) (0,75 puntos) Escriba la fórmula semidesarrollada de los siguientes compuestos:

i) Ácido etanodioico ii) 2-Metilbutanoato de propilo iii) 2,3,3-Trimetilpentanal

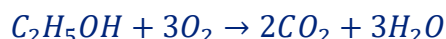
i) HOOC - COOH

ii) CH₃-CH₂-CH(CH₃)-COO-CH₂-CH₂-CH₃

iii) CH₃-CH₂-C(CH₃)₂-CH(CH₃)-CHO

- b) (0,5 puntos) Formule una reacción de esterificación o condensación en la que se obtenga como producto 2-metilbutanoato de propilo, y nombre los reactivos.
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$ (ácido 2-metilbutanoico) + $\text{CH}_2\text{OH-CH}_2\text{-CH}_3$ (propan-1-ol) $\rightarrow$ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ + H_2O .
- c) (0,75 puntos) Formule y ajuste la reacción de combustión de etanol. A partir de ella, determine la riqueza en etanol de una muestra de 17 g sabiendo que al reaccionar con exceso de oxígeno se obtienen 14,2 L de dióxido de carbono medidos a 25 °C y 785 mmHg.

Datos. $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Masas atómicas (u): H = 1,0; C = 12,0; O = 16,0.



Partiendo de la ecuación de los gases ideales

n° moles de $\text{CO}_2 = PV/RT$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{\left(\frac{785}{760}\right) \cdot 14,2}{0,082 \cdot 298} = 0,60 \text{ mol } \text{CO}_2$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH puro}) = \frac{n(\text{CO}_2)}{2} = \frac{0,60 \text{ mol } \text{CO}_2}{2} = 0,30 \text{ mol de } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH puro}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH puro}) = 0,30 \text{ mol de } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH puro} \cdot 46,0 \frac{\text{g de } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH puro}}{\text{mol de } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH puro}} = 13,8 \text{ g de } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH puro}$$

$$\% \text{ riqueza} = \frac{13,8}{17} \cdot 100 = 81,21\%$$

B.3 Se introduce cierta cantidad de COCl_2 en un recipiente de 1,0 L a 500 K y 0,94 atm, produciéndose su descomposición según la reacción: $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Sabiendo que a dicha temperatura el valor de K_p es 0,19, calcule:
Dato: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

- a) (0,5 puntos) La concentración molar inicial de COCl_2 .

$$[\text{COCl}_2]_0 = \frac{n}{V} = \frac{p}{R \cdot T} = \frac{0,94}{0,082 \cdot 500} = 0,023 \text{ M}$$

- b) (0,75 puntos) Las concentraciones molares de cada especie en el equilibrio.

	$\text{COCl}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}(\text{g})$	+	Cl_2
C_0	0,023		0		0
C_{eq}	0,023-x		X		x

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

$$\Delta n = 1 + 1 - 1 = 1$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{0,19}{(0,082 \cdot 500)^1} = 4,63 \cdot 10^{-3}$$

$$K_c = \frac{[CO][Cl_2]}{[COCl_2]} \rightarrow 4,63 \cdot 10^{-3} = \frac{x \cdot x}{0,023 - x} = 4,63 \cdot 10^{-3}$$

$$x^2 + 4,63 \cdot 10^{-3}x - 1,06 \cdot 10^{-4} = 0 \rightarrow x = 8,24 \cdot 10^{-3} M$$

$$[CO] = [Cl_2] = 8,24 \cdot 10^{-3} M$$

$$[COCl_2] = 0,023 - 8,24 \cdot 10^{-3} = 1,47 \cdot 10^{-2} M$$

c) (0,75 puntos) La presión parcial de cada uno de los gases en el equilibrio.

$$p = \frac{n}{V \cdot R \cdot T}; p = \left[\frac{n}{V} \right] \cdot R \cdot T$$

$$p(COCl_2) = [COCl_2] \cdot R \cdot T = 1,47 \cdot 10^{-2} M \cdot 0,082 \frac{atm \cdot L}{K \cdot mol} \cdot 500 K = 0,603 atm$$

$$p(Cl_2) = p(CO) = 8,24 \cdot 10^{-3} M \cdot 0,082 \frac{atm \cdot L}{K \cdot mol} \cdot 500 K = 0,338 atm$$

B.4 Una muestra que está contaminada con $8,3 \cdot 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Cd^{2+} , se hace reaccionar con un hidróxido para eliminar parte del Cd^{2+} , precipitándolo en forma de hidróxido de cadmio. Datos. K_s (hidróxido de cadmio) = $1,2 \cdot 10^{-14}$; Masa atómica (u): Cd = 112,4.

a) (0,75 puntos) Formule el equilibrio de solubilidad del hidróxido de cadmio en agua, detallando el estado de agregación de cada especie. Escriba la expresión de la K_s .

	$\text{Cd(OH)}_2(s)$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cd}^{2+}(ac)$	+	$2\text{OH}^-(ac)$
C_0	C		0		0
C_{eq}	C		s		2s

$$K_s = [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

b) (0,75 puntos) Calcule el pH mínimo necesario para que se inicie la precipitación del hidróxido.

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{\frac{8,3 \times 10^{-4} \frac{mg}{L}}{10^3 \frac{mg}{g}}}{112,4 \frac{g}{mol}} = 7,38 \times 10^{-9} M$$

$$K_s = [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Cd}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1,2 \times 10^{-14}}{7,38 \times 10^{-9}}} = 1,27 \times 10^{-3} \frac{mol}{L}$$

$$pH + pOH = 14$$

$$pOH = -\log[\text{OH}^-] = -\log(1,27 \times 10^{-3}) = 2,89$$

$$pH + pOH = 14 \rightarrow pH + 2,89 = 14 \rightarrow pH = 14 - 2,89 = 11,11$$

El pH mínimo necesario será de 11,11 para que se de la precipitación del hidróxido de Cadmio.

c) (0,5 puntos) Tras la precipitación de cierta cantidad de hidróxido de cadmio, se añade cloruro de cadmio a la disolución. Razone qué efecto tiene lugar y cómo afecta a la solubilidad del hidróxido.

El cloruro de cadmio añadido a la solución se disuelve completamente en sus iones, proporcionando más iones Cd^{2+} a la mezcla. Esto causa el efecto del ion común (Cd^{2+}). La solubilidad del hidróxido disminuye porque, según el Principio de Le Châtelier, al incrementarse la concentración de los productos, el equilibrio se desplazará hacia la formación de reactivos, lo que resultará en un aumento de la cantidad de hidróxido precipitado.

B.5 Considere los potenciales de reducción que se indican y conteste razonadamente:

Datos. $E^\circ(\text{V})$: $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn} = -1,18$; $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44$; $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb} = -0,125$; $\text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,80$; $\text{Au}^{3+}/\text{Au} = 1,52$.

- a) (1 punto) Combinando dos electrodos de los especificados, justifique cuales forman la pila con el potencial más positivo. Escriba las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo, y calcule el potencial de dicha pila.

La pila con mayor potencial está formada por los electrodos que dispongan el mayor y el menor potencial de reducción, ya que, siguiendo la formula:

$$E_{\text{pila}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ánodo}}^0$$

En este caso, serían el Au^{3+}/Au y Mn^{2+}/Mn , dónde el cátodo sería el Au^{3+}/Au por tener el potencial de reducción más alto y el ánodo sería el Mn^{2+}/Mn por disponer del potencial de reducción más bajo.

$$E_{\text{pila}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ánodo}}^0 = 1,52 - (-1,18) = 1,52 + 1,18 = 2,70 \text{ V}$$

- b) (1 punto) Se dispone de dos recipientes con disoluciones de nitrato de plata y nitrato de manganeso (II) y en cada uno se introduce una barra de hierro. ¿En cuál de ellos se formará una capa del otro metal sobre la barra de hierro? Razone la respuesta.

Se formará una capa de plata sobre la barra de hierro. Para que el metal se deposite sobre la barra de hierro, es necesario que el hierro se oxide y que el otro metal se reduzca. Esto solo ocurre si el potencial de reducción del otro metal es mayor que el del par Fe^{2+}/Fe , lo cual es cierto para el par Ag^+/Ag , pero no para Mn^{2+}/Mn . También es válido si se demuestra que el potencial de la pila (E_{pila}^0) del proceso de oxidación del hierro en la solución de nitrato de plata es mayor que cero.