

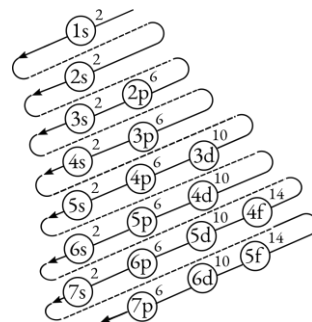
EBAU JULIO 2023 MURCIA QUÍMICA

1. Dado el elemento con configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$:

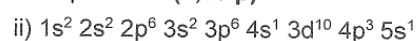
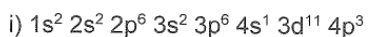
- a) Indique su nombre y símbolo atómico, así como su posición (grupo y periodo) en la Tabla Periódica.
¿Cómo se suele denominar a ese grupo? **(0,50 p)**

Se trata del elemento del grupo 15 y del periodo 4. ($4p^3$)

Por lo tanto, es el Arsénico. Este grupo es el de los nitrogenoides.



b) Explique brevemente si las siguientes configuraciones electrónicas corresponden a un átomo excitado de dicho elemento, a un ion de dicho elemento o si no son posibles: **(0,50 p)**



- i) No es posible, puesto que la subcapa d solo puede albergar un máximo de 10 electrones repartidos en sus cinco orbitales.
- ii) Se trata de un átomo en estado excitado, ya que uno de sus electrones ha absorbido energía para promocionarse desde el orbital 4s hasta un nivel de mayor energía, el 5s.

c) Escriba *un* posible conjunto de números cuánticos (n, l, m, s) para un electrón 3d. **(0,25 p)**

Hay muchas posibilidades:

$(3, 2, -2, +\frac{1}{2})$; $(3, 2, -2, -\frac{1}{2})$; $(3, 2, -1, +\frac{1}{2})$; $(3, 2, -1, -\frac{1}{2})$; $(3, 2, 0, +\frac{1}{2})$; $(3, 2, 0, -\frac{1}{2})$; $(3, 2, 1, +\frac{1}{2})$;

$(3, 2, 1, -\frac{1}{2})$; $(3, 2, 2, +\frac{1}{2})$; $(3, 2, -2, -\frac{1}{2})$

d) ¿Cuántos electrones de valencia, y cuántos electrones desapareados, tendrá este elemento, en su estado fundamental? Justifique brevemente su respuesta. **(0,50 p)**

Nos fijamos en la última capa del arsénico (As):

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$

Tiene 5 electrones de valencia $\left\{ \begin{array}{l} 4s^2 \\ 4p^3 \end{array} \right.$

$\boxed{1\downarrow}$
s

$\boxed{1\downarrow} \boxed{1\downarrow} \boxed{1\downarrow}$
p

→ Tiene 3 electrones desapareados

Regla de Hund → Los 3e⁻ se sitúan ocupando distintos orbitales y con los espines paralelos

e) Indique entre los siguientes, qué conjunto de estados de oxidación más probables corresponde a este elemento: **(0,25 p)**

i) +3, +5, -3 ii) +2, +10, +3 iii) -3, -5

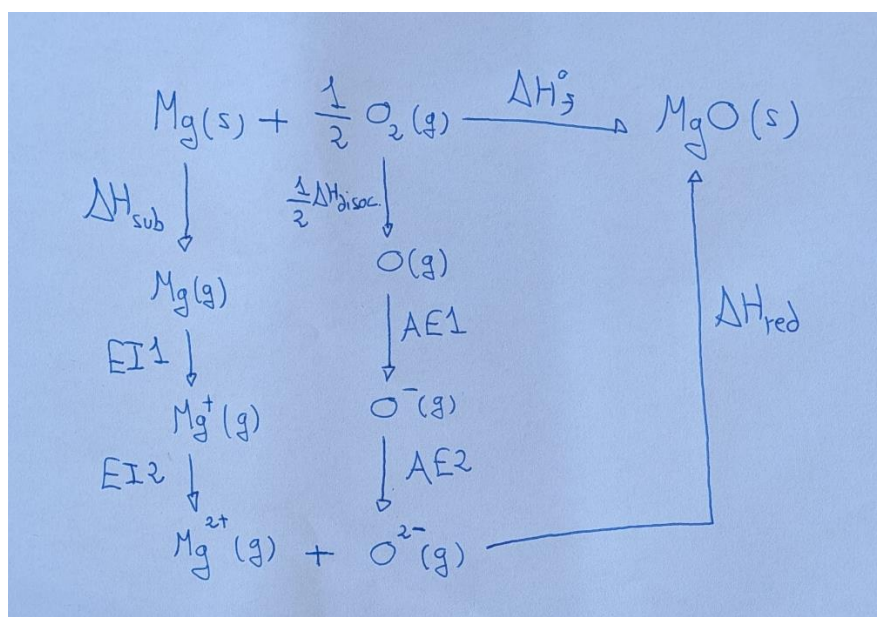
Los estados de oxidación del grupo 15 son: +3, +5, -3

- Perder los 3 electrones p (quedando con la subcapa s completa).
- Perder los 5 electrones de su último nivel (configuración $4s^2 4p^3$).
- Ganar 3 electrones para completar su octeto en la última capa.

Por lo tanto, la correcta es la i)

2. a) Dibuje el ciclo de Born-Haber para la formación del MgO(s) a partir de Mg(s) y $\text{O}_2(\text{g})$, y determine su entalpía de formación, a partir de los siguientes datos: **(1,50 p)**

$$\begin{aligned} EI^1(\text{Mg}) &= 738 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; EI^2(\text{Mg}) = 1451 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; \Delta H_{\text{sub}}(\text{Mg}) = 148 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \Delta H_{\text{red}}(\text{MgO}) = -3791 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ AE^1(\text{O}) &= -141 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; AE^2(\text{O}) = +798 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; \Delta H_{\text{disoc}}(\text{O}_2) = 498 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



El balance energético total del proceso se obtiene sumando las variaciones de energía de todas sus fases individuales:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ &= \Delta H_{\text{sub}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{disoc}} + EI1 + EI2 + AE1 + AE2 + \Delta H_{\text{red}} = \\ &= 148 + 249 + 738 + 1451 - 141 + 798 - 3791 = -548 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

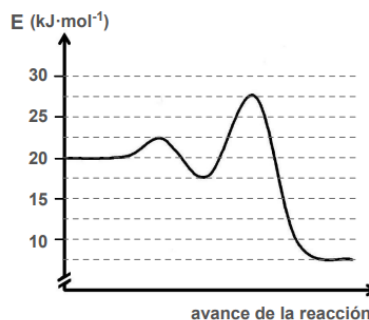
- b) Explique la diferencia de signo entre la primera y la segunda afinidad electrónica del O. **(0,50 p)**

La primera afinidad electrónica ($AE1$) suele ser un proceso exotérmico ($\Delta H < 0$), ya que el átomo desprende energía al estabilizarse con un electrón extra.

Sin embargo, la $AE2$ es siempre endotérmica ($\Delta H > 0$), ya que se requiere un aporte energético externo para superar la barrera de repulsión entre el primer electrón que se ha añadido (se forma un anión) y el nuevo electrón que queremos añadir.

3. Observe atentamente el siguiente diagrama entálpico (perfil de reacción) y conteste a las preguntas:

- ¿En cuántas etapas ocurre la reacción representada? **(0,20 p)**
- Indique el valor numérico de la E_a de cada etapa. **(0,30 p)**
- ¿Cuántos estados de transición hay en esta reacción y cuál es la energía de cada uno de ellos? **(0,40 p)**
- ¿Qué etapa es la determinante de la velocidad de la reacción? Explique en qué se basa su respuesta. **(0,30 p)**
- Calcule el valor de ΔH para la reacción directa y explique si dicha reacción es exotérmica o endotérmica. **(0,40 p)**
- Explique si la adición de un catalizador efectivo afectará a la velocidad de la reacción global y a su ΔH . **(0,40 p)**



a) La reacción global transcurre en dos etapas.

En un diagrama de perfil de reacción, cada etapa elemental se representa mediante una curva con un máximo de energía. Al observar la gráfica, se identifican dos "picos" separados por un mínimo, el cual corresponde a la formación de un compuesto intermedio de reacción.

b) La energía de activación (E_a) se define como la diferencia energética entre el estado inicial de una etapa y su correspondiente estado de transición (máximo de la curva).

Primera etapa (E_{a1}): Es la diferencia entre el primer estado de transición (22,5 kJ/mol) y los reactivos iniciales (20,0 kJ/mol).

$$E_{a1} = 22,5 - 20,0 = 2,5 \text{ KJ/mol}$$

Segunda etapa (E_{a2}): Es la diferencia entre el segundo estado de transición (27,5 kJ/mol) y el intermedio de reacción (17,5 kJ/mol).

$$E_{a2} = 27,5 - 17,5 = 10 \text{ KJ/mol}$$

c) Existen dos estados de transición, correspondientes a los complejos activados que se forman en la cima de cada barrera energética (uno por cada etapa del mecanismo).

Energía del primer estado de transición (ET1): 22,5 KJ/mol

Energía del segundo estado de transición (ET2): 27,5 KJ/mol

d) La etapa determinante de la velocidad global de la reacción es la segunda etapa.

Cinéticamente, la velocidad de un proceso multietapa está limitada por su etapa más lenta. La segunda etapa posee una barrera energética mayor ($E_{a2} = 10 \text{ kJ/mol}$) en comparación con la primera ($E_{a1} = 2,5 \text{ kJ/mol}$).

Al requerir una mayor energía de activación, esta etapa transcurre a menor velocidad.

e) La variación de entalpía (ΔH) se calcula como la diferencia entre la energía final de los productos y la energía inicial de los reactivos:

$$\Delta H = E_{\text{productos}} - E_{\text{reactivos}} = 7,5 - 20 = -12,5 \text{ KJ/mol}$$

La reacción es exotérmica. El signo negativo del ΔH indica que el sistema libera energía en forma de calor hacia el entorno.

En la gráfica se observa que los productos tienen menor energía que los reactivos, por lo que se ha perdido energía (se ha desprendido).

f) La adición de un catalizador:

Afecta a la velocidad: La aumenta, ya que ofrece un camino alternativo con una energía de activación más baja (parámetro cinético).

No afecta al ΔH : El calor de la reacción permanece igual. Esto se debe a que el catalizador no cambia la energía de los reactivos ni de los productos (parámetros termodinámicos), solo el camino entre ellos.

4. En un recipiente cerrado a 27 °C se encuentran 100 g de grafito en equilibrio con una mezcla de CO₂ (g) y CO (g), según la siguiente reacción: $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2 CO(g)$ $K_p = 50$ a 27 °C

a) Calcule la presión parcial de cada gas sabiendo que la P_{total} en el equilibrio es de 5,5 atm. **(1,0 p)**

b) Calcule el valor de K_c para dicho equilibrio, a 27 °C. **(0,40 p)**

c) Explique cómo variará la presión parcial de CO en los siguientes casos:

i) Si se adicionan al recipiente otros 100 g de grafito. **(0,30 p)**

ii) Si mediante un émbolo se reduce el volumen del recipiente. **(0,30 p)**

a) La presión total (P_{total}) es la suma de las presiones parciales de los gases involucrados. El grafito, al estar en fase sólida, no ejerce presión parcial ni interviene en la constante de equilibrio K_p .

$$P_{total} = 5,5 = P_{CO_2} + P_{CO}$$



Equilibrio, presiones:

$$5,5 - x \quad x$$

$$K_p = \frac{(P_{CO})^2}{(P_{CO_2})}$$

$$50 = \frac{x^2}{5,5 - x}$$

$$x^2 + 50x - 275 = 0$$

$$x = 5$$

$$P_{CO} = 5 \text{ atm}$$

$$P_{CO_2} = 5,5 - 5 = 0,5 \text{ atm}$$

b)

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

$$50 = K_c(0,082 \cdot 300)^{2-1}$$

$$K_c = 2,03$$

c)

i) Adición de 100 g de grafito adicional:

La presión parcial de CO no variará. El grafito es un sólido puro. La actividad de los sólidos es constante y su cantidad no afecta a la posición del equilibrio, siempre que haya una cantidad mínima presente para que el equilibrio exista.

ii) Reducción del volumen del recipiente:

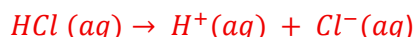
La presión parcial de CO disminuirá. Según el Principio de Le Châtelier, al reducir el volumen aumenta la presión total del sistema. El equilibrio responde desplazándose hacia donde hay menor número de moles de gas para contrarrestar el aumento de presión. En esta reacción, hay 1 mol de gas a la izquierda y 2 moles a la derecha; por tanto, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, consumiendo CO y disminuyendo su presión parcial.

5. a) Escriba los procesos ácido-base (disociación, hidrólisis) que tienen lugar al disolver las siguientes sustancias en agua, indicando adecuadamente si se trata o no de un equilibrio, y cómo será el pH de la disolución resultante (neutro, ácido o básico): i) NaOH; ii) HCl; iii) NH₃; iv) NaCl; v) NH₄Cl. **(1,60 p)**

El NaOH es una base fuerte. Estará completamente disociada en disolución: pH básico (pH > 7)



El HCl es un ácido fuerte. Estará completamente disociado en disolución: pH ácido (pH < 7)



El NH₃ es una base débil (nos dan K_b). Estará parcialmente disociado en disolución: pH básico, (pH > 7).



El NaCl es una sal. Estará completamente ionizada en agua.



Como sus iones proceden de un ácido fuerte (HCl) y de una base fuerte (NaOH), no se hidrolizarán, y por tanto el pH será neutro (pH = 7)

El NH₄Cl es una sal. Estará completamente ionizada en agua:



El anión Cl⁻ no sufre hidrólisis, pues es la base conjugada de un ácido fuerte (el HCl), pero el catión NH₄⁺ es el ácido conjugado de una base débil (el NH₃) y por tanto sí sufre hidrólisis:



La disolución de NH₄Cl será ácida (pH < 7).

- b) Indique cuál de las disoluciones anteriores será más ácida, y cuál más básica (suponiendo que se parte de cantidades equimolares de las sustancias). **(0,40 p)**

Datos: K_b(NH₃) = 1,8 · 10⁻⁵.

La disolución de HCl presentará el pH más bajo (máxima acidez). Esto se justifica porque el HCl es un ácido fuerte que se ioniza íntegramente en disolución acuosa, liberando una concentración máxima de protones (H₃O⁺).

Por el contrario, la otra especie ácida es el ion amonio (NH₄⁺), que actúa como un ácido débil mediante una reacción de hidrólisis. Su fuerza viene determinada por su constante de acidez (K_a), la cual se calcula a través de la relación con el producto iónico del agua y la constante de la base conjugada (K_w = K_a · K_b). Se obtiene un valor K_a = 5,6 · 10⁻¹⁰, lo que confirma que su capacidad para ceder protones es menor en comparación con el HCl.

La disolución de NaOH será la más básica de todas. Al ser un hidróxido de metal alcalino, se comporta como una base fuerte que se disocia completamente, generando una alta concentración de iones OH⁻.

En cambio, el amoníaco (NH₃) es una base débil que solo se protona parcialmente en agua, estableciendo un equilibrio químico. Por tanto, la concentración de iones hidroxilo resultante es mucho menor que en la disolución de NaOH.

6. a) Calcule el grado de disociación de una disolución acuosa de NH_3 (aq) ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$) de concentración $c = 0,5 \text{ M}$. **(1,0 p)**

El NH_3 es una base débil (nos dan K_b). Estará parcialmente disociado en disolución: pH básico, ($\text{pH} > 7$).



[Inicio]:	0,5	0	0
[Equilibrio]:	$0,5(1-\alpha)$	$0,5\alpha$	$0,5\alpha$

El grado de disociación lo podremos saber con la fórmula de K_b :

$$K_b = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,5^2 \alpha^2}{0,5(1-\alpha)}$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,5\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

Como se trata de una base débil, podemos suponer que $(1-\alpha) \approx 1$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = 0,5\alpha^2$$

$$\alpha = 6 \cdot 10^{-3}$$

$$(0,6\%)$$

- b) El pH de una disolución de un ácido monoprótico (HA), de concentración $c = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ es $\text{pH} = 2,70$. Explique numéricamente si se trata de un ácido fuerte o débil. **(0,50 p)**

Para determinar la naturaleza del ácido, primero calculamos la concentración de protones en el equilibrio utilizando el dato del pH mediante la expresión:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,7} = 0,002 \text{ M}$$

Al comparar este resultado con la concentración inicial del ácido, observamos que ambos valores coinciden exactamente, lo que demuestra que la sustancia se encuentra completamente ionizada en disolución acuosa. Esta disociación total es la característica fundamental de un ácido fuerte, ya que en los ácidos débiles la concentración de protones siempre sería inferior a la concentración inicial debido a un equilibrio parcial.

- c) Calcule la concentración de aniones hidroxilo, $[\text{OH}^-]$, en la disolución del apartado b). **(0,50 p)**

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pOH} = 14 - 2,7 = 11,3$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

7. Dada la siguiente reacción de oxidación-reducción (sin ajustar): $P + HNO_3 + H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + NO$

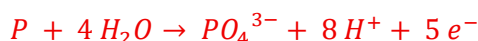
a) Indique cuál es el agente oxidante y el reductor, y cómo varían sus estados de oxidación. **(0,50 p)**

En este proceso de oxidación-reducción, el agente oxidante es el ion nitrato (NO_3^-) o el ácido nítrico (HNO_3), ya que es la especie que provoca la oxidación del fósforo mientras ella misma se reduce para formar monóxido de nitrógeno (NO). Durante esta transformación, el átomo de nitrógeno experimenta una disminución en su estado de oxidación, pasando de +5 en el reactivo a +2 en el producto.

Por otro lado, el agente reductor es el fósforo elemental (P), puesto que es la sustancia que suministra los electrones y, en consecuencia, se oxida hasta convertirse en el ion fosfato (PO_4^{3-}). En este caso, el fósforo sufre un aumento en su estado de oxidación, pasando de un valor de 0 (estado elemental) a un valor de +5 en el producto final.

b) Ajuste la reacción mediante el método del ion-electrón. **(1,50 p)**

Semirreacción de oxidación:



Semirreacción de reducción:



Para que haya el mismo número de electrones en ambas hay que multiplicar la primera por 3 y la segunda por 5 (15 electrones en ambas reacciones).

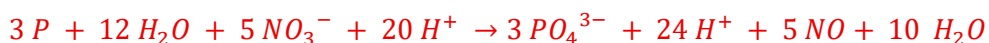
Semirreacción de oxidación:



Semirreacción de reducción:



Se suman ambas semirreacciones:



Simplificamos los H^+ y las moléculas de H_2O :



Ponemos en forma molecular, sumando 5 H^+ a cada lado:



Comprobamos que la reacción está ajustada. ✓✓✓✓

8. Considere una pila galvánica formada por un electrodo de Cu sumergido en una disolución acuosa 1M de CuSO_4 y por un electrodo de Zn sumergido en una disolución acuosa 1M de ZnSO_4 .

$$\text{Datos: } E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V; } E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V; } F = 96.500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$$

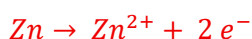
- a) Explique cuál de los electrodos actuará como cátodo y cuál como ánodo. Escriba las semirreacciones que tienen lugar en cada uno de ellos, identificándolas como oxidación o reducción, y escriba también la reacción global de la pila. **(0,80 p)**

Al comparar los potenciales, el cobre (Cu) tiene el valor más alto, por lo que es la especie que tiene mayor tendencia a reducirse. Debido a esto, el electrodo de cobre actúa como el cátodo (polo positivo) de la pila.

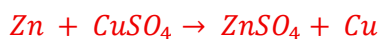
En este electrodo ocurre la semirreacción de reducción, donde los cationes de la disolución ganan electrones para convertirse en metal sólido:



El electrodo de Zn será el ánodo y en él tendrá lugar la semirreacción de oxidación:



Reacción global de la pila:



- b) Calcule la fuerza electromotriz de la pila, y la variación de energía libre. **(0,60 p)**

La fuerza electromotriz:

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$$

$$\Delta G^\circ = -n \cdot E^\circ \cdot F = -2 \cdot 1,10 \cdot 96500 = -212300 \text{ J} = -212,30 \text{ kJ}$$

- c) Explique brevemente si en este proceso se produce o se consume electricidad. **(0,30 p)**

Como ΔG° es negativa, se trata de una reacción espontánea. Por lo tanto, se produce electricidad.

- d) Razone si durante la reacción varía (y cómo) la masa de los electrodos. **(0,30 p)**

Durante el funcionamiento de la pila, el electrodo de cobre (cátodo) aumenta de peso debido a que los iones Cu^{2+} de la disolución se reducen y se depositan como cobre metálico sobre su superficie. Por el contrario, el electrodo de zinc (ánodo) disminuye su masa porque el zinc sólido se oxida, pasando a la disolución en forma de cationes Zn^{2+} (se disuelve).

9. a) Escriba las fórmulas semidesarrolladas de los siguientes pares de compuestos e indique el tipo y subtipo de isomería que presentan entre sí: **(1,0 p)**

i) etil vinil éter y alil metil éter

ii) but-1-eno y ciclobutano

etil vinil éter: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

alil metil éter: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$

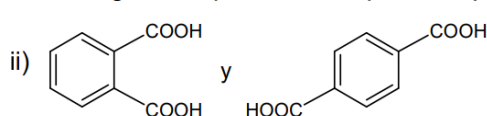
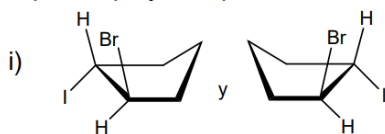
Presentan isomería estructural de posición

but-1-eno: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

ciclobutano: 

Presentan isomería estructural de función

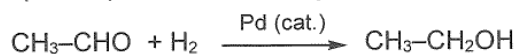
b) Indique el tipo y subtipo de isomería que presentan los siguientes pares de compuestos: **(0,40 p)**



i) **Estereoisomería (Isomería espacial óptica)**

ii) **Isomería estructural de posición**

c) Indique el tipo de reacción orgánica de que se trata (una sola palabra es suficiente): **(0,20 p)**



Es una reacción de adición, hidrogenación o reducción.

d) Nombre las dos sustancias orgánicas que intervienen en la reacción anterior. **(0,40 p)**

CH_3-CHO : Acetaldehído / etanal

$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$: Etanol o alcohol etílico

10. a) Formule o nombre: i) estireno; ii) $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$; iii) 3-metilpentanamida (0,60 p)

Estireno: $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}_2$

$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$: octa-1,4,7-triino

3-metilpentanamida: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CONH}_2$

b) Dado el compuesto $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CHOH}-\text{CH}_3$:

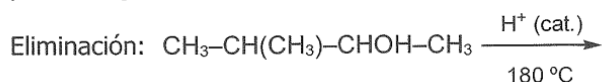
i) Nómbrelo. (0,20 p)

ii) Explique si puede presentar algún tipo de isomería espacial (geométrica y/o óptica). (0,40 p)

iii) Escriba la fórmula semidesarrollada de un isómero estructural de función. (0,25 p)

iv) Escriba la ecuación química para la reacción de combustión del compuesto con O_2 . (0,30 p)

v) Complete la siguiente reacción, con todos los productos mayoritarios esperados: (0,25 p)

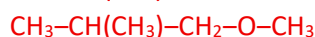
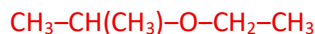


i) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CHOH}-\text{CH}_3$: 3-metilbutan-2-ol

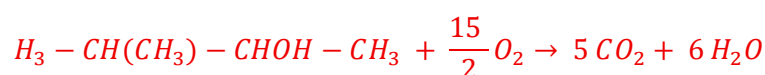
ii) Isomería Óptica: Sí puede presentarla, ya que la estructura posee un carbono asimétrico (quiral) unido a cuatro sustituyentes distintos. Esta característica permite la existencia de dos formas espaciales que son imágenes especulares no superponibles (enantiómeros).
Isomería Geométrica (cis-trans / Z-E): No es posible en este caso, debido a que la molécula no presenta dobles enlaces ni una estructura en forma de ciclo. Sin estos elementos de rigidez que impidan la libre rotación de los enlaces, no se pueden generar isómeros geométricos.

iii) La fórmula molecular es $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$.

Posibles isómeros de función los siguientes éteres:



iv)



v) Eliminación (La reacción se produce en medio ácido y con calor):

