

Responda solo a uno de estos dos apartados (3D o 3E):

- 3D) ¿Cuál será el ion más probable que formará el elemento B? Compare razonadamente el radio del átomo B neutro con el de su ion. (0,5 puntos)
- 3E) Indique las posibles combinaciones de números cuánticos (n , l , m_l , m_s) que podría tener el electrón más energético del elemento D. (0,5 puntos)

PREGUNTA 4. (2 puntos)

Responda solo a uno de estos dos apartados (4A o 4B):

- 4A) a) Se adicionan 5 mg de BaCO_3 en 400 mL de agua a 298 K, ¿se disolverá todo el sólido? (1 punto)
- b) ¿La expresión del producto de solubilidad del $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ es $K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}]^2 [\text{IO}_3^-]$? Razone la respuesta. (0,5 puntos)
- c) En una disolución saturada de Na_3PO_4 , la $[\text{Na}^+]$ es 0,3 M, ¿cuál es la solubilidad molar del Na_3PO_4 ? (0,5 puntos)
- Datos: $K_{ps}(\text{BaCO}_3) = 5 \cdot 10^{-9}$. Masas atómicas: Ba = 137,3; C = 12; O = 16.

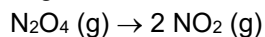
- 4B) Dada la reacción: $2 \text{A} (\text{g}) + \text{B} (\text{g}) \rightarrow 2 \text{C} (\text{g}) + \text{D} (\text{g})$, se sabe que es de primer orden respecto al reactivo A y de segundo orden respecto al reactivo B. Responda las siguientes cuestiones justificando cada respuesta:
- a) Escriba la expresión de la ecuación de velocidad de esta reacción. Determine cuál es el orden global de la reacción. (0,5 puntos)
- b) Si el volumen del reactor se reduce manteniendo la temperatura constante, ¿qué ocurrirá con la velocidad de la reacción? (0,5 puntos)
- c) Si la temperatura del sistema aumenta, ¿qué efecto tendrá sobre la velocidad de reacción? (0,5 puntos)
- d) ¿Cómo afectará a la velocidad de reacción la adición de un catalizador? ¿El catalizador influirá en la cantidad de productos obtenidos? (0,5 puntos)

PREGUNTA 5. (2 puntos)

Responda solo a uno de estos dos apartados (5A o 5B):

- 5A) Justifique si los siguientes procesos redox son espontáneos o no en condiciones estándar. En cada caso ajuste la ecuación e identifique al oxidante y al reductor.
- a) $\text{Zn} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ (0,5 puntos)
- b) $\text{Cu}^{2+} + \text{Ag} \rightarrow \text{Cu} + \text{Ag}^+$ (0,5 puntos)
- c) $\text{I}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{I}^- + \text{Fe}^{3+}$ (0,5 puntos)
- d) $\text{Cr} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ (0,5 puntos)
- Datos: $\varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,54 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0,74 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$.

5B) La reacción de disociación del N_2O_4 es la siguiente:



- a) Calcule la entalpía molar estándar del proceso y razone si la reacción de disociación del N_2O_4 es una reacción endotérmica o exotérmica. (0,75 puntos)
- b) Calcule la variación de entropía de la reacción y razone si en la reacción de disociación del N_2O_4 disminuye o aumenta el desorden. (0,75 puntos)
- c) Justifique si la reacción de disociación del N_2O_4 en condiciones estándar ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) es una reacción espontánea. (0,5 puntos)

Datos ($25 \text{ }^\circ\text{C}$): $\Delta H_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$: $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) = 9,2$; $\text{NO}_2 (\text{g}) = 33,2$.

$S^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$: $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) = 304,3$; $\text{NO}_2 (\text{g}) = 240,1$.

CRITERIOS ESPECÍFICOS DE CORRECCIÓN

- Las puntuaciones máximas figuran en los apartados de cada pregunta y sólo se podrán alcanzar cuando la solución sea correcta y el resultado esté convenientemente razonado.
- En los problemas donde haya que resolver varios apartados en los que la solución numérica obtenida en uno de ellos sea imprescindible para resolver el siguiente, se puntuará éste independientemente del resultado anterior, salvo que el resultado sea incoherente.
- En caso de error algebraico sólo se penalizará gravemente una solución incorrecta cuando sea incoherente; si la solución es coherente, el error se penalizará con 0,25 puntos como máximo.
- Se exigirá que los resultados de los distintos ejercicios sean obtenidos paso a paso y que estén debidamente razonados.
- Los errores de formulación se podrán penalizar con hasta 0,25 puntos por fórmula, pero en ningún caso se podrá obtener una puntuación negativa.

PREGUNTA 1. (2 puntos)

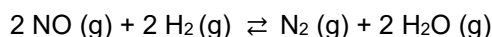
1. Los óxidos de nitrógeno (NO_x) son una familia de compuestos gaseosos formados en procesos de combustión a altas temperaturas, como en motores diésel, plantas industriales y centrales eléctricas. Los más comunes son el NO y el NO₂. En el aire, los NO_x reaccionan con otros compuestos y forman smog fotoquímico, una niebla contaminante que dificulta la respiración y afecta especialmente a personas con asma o problemas pulmonares. También contribuyen a la lluvia ácida, que daña suelos, bosques, ríos y edificios. Además, los NO_x ayudan a la formación de ozono en la parte baja de la atmósfera, un gas que, aunque en la capa de ozono es beneficioso, a nivel del suelo es tóxico para los seres vivos y perjudica el crecimiento de las plantas.



Los compuestos reductores, como el amoníaco o el Adblue (disolución acuosa de urea) usado en vehículos diésel, descomponen los NO_x en componentes menos dañinos, como el nitrógeno y el vapor de agua, reduciendo así las emisiones ambientales.

El hidrógeno molecular (H₂) se está estudiando como agente reductor alternativo para la eliminación de NO_x, ya que ofrece ventajas como que puede funcionar a temperaturas más bajas que otros métodos y, si el hidrógeno proviene de fuentes renovables, ayuda a reducir aún más la contaminación. Esto lo convierte en una alternativa prometedora para hacer que los motores y las industrias sean más limpias y respetuosas con el medio ambiente.

En una prueba utilizando este último método de eliminación de NO_x, se introdujeron en un recipiente un mol de monóxido de nitrógeno y otro mol de dihidrógeno, y se calentaron hasta 750 K, alcanzándose el siguiente equilibrio:



En el equilibrio, la presión total fue de 10,9 atm y el grado de disociación del NO fue 0,7.

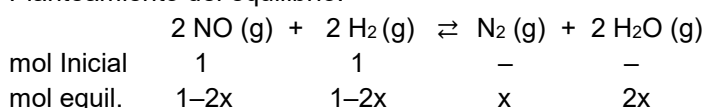
a) Calcule las presiones parciales de todos los componentes en dicho equilibrio. (1,2 puntos)

b) Calcule los valores de K_p y K_c para ese equilibrio a 750 K. (0,8 puntos)

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

RESPUESTA

a) Planteamiento del equilibrio:



Planteamiento: (0,3 puntos)

Cálculo de x usando el grado de disociación del NO:

$$\alpha = \frac{\text{moles disociados}}{\text{moles iniciales}} = \frac{2x}{1} = 0,7 \Rightarrow x = 0,35 \quad (0,3 \text{ puntos})$$

Cálculo del número de moles de cada especie y el número total de moles en el equilibrio:

$$n(\text{NO}) = 1 - 2x = 0,3 \text{ mol} \quad (0,05 \text{ puntos})$$

$$n(\text{H}_2) = 1 - 2x = 0,3 \text{ mol} \quad (0,05 \text{ puntos})$$

$$n(\text{N}_2) = x = 0,35 \text{ mol} \quad (0,05 \text{ puntos})$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 2x = 0,7 \text{ mol} \quad (0,05 \text{ puntos})$$

$$\text{Número total de moles} \Rightarrow n_T = 0,3 + 0,3 + 0,35 + 0,7 = 1,65$$

Cálculo de las presiones parciales: **(0,1 puntos cada una)**

$$P_{\text{NO}} = X_{\text{NO}} \cdot P_T \Rightarrow P_{\text{NO}} = \frac{0,3}{1,65} \cdot 10,9 = 1,98 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = X_{\text{H}_2} \cdot P_T \Rightarrow P_{\text{H}_2} = \frac{0,3}{1,65} \cdot 10,9 = 1,98 \text{ atm}$$

$$P_{\text{N}_2} = X_{\text{N}_2} \cdot P_T \Rightarrow P_{\text{N}_2} = \frac{0,35}{1,65} \cdot 10,9 = 2,31 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_T \Rightarrow P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,7}{1,65} \cdot 10,9 = 4,62 \text{ atm}$$

b) Cálculo de K_p :

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2} \cdot (P_{\text{H}_2\text{O}})^2}{(P_{\text{NO}})^2 \cdot (P_{\text{H}_2})^2} = \frac{2,31 \cdot 4,62^2}{1,98^2 \cdot 1,98^2} = 3,2 \quad (0,4 \text{ puntos})$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \Rightarrow \text{Como } \Delta n = 3 - 4 = -1$$

$$3,2 = K_c (0,082 \cdot 750)^{-1} \Rightarrow K_c = 196,8 \quad (0,4 \text{ puntos})$$

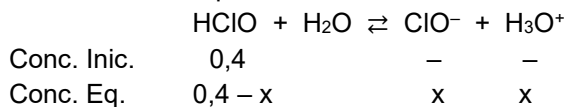
PREGUNTA 2. (2 puntos)

a) Calcule el pH de una disolución 0,4 M de ácido hipocloroso (HClO). ($K_a = 2,9 \cdot 10^{-8}$) (0,9 puntos)

b) Calcule el pH de la disolución obtenida al añadir 90 cm³ de una disolución 0,2 M de NaOH a 60 cm³ de una disolución 0,5 M de HCl. Considere los volúmenes aditivos. (1,1 puntos)

RESPUESTA

a) Planteamiento del equilibrio. **(0,3 puntos)**



Cálculo de x. **(0,4 puntos)**

La x del denominador se puede despreciar porque K_a es muy pequeña y la disolución no está muy diluida (si no se justifica -0,1 puntos).

$$K_a = 2,9 \cdot 10^{-8} = \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}]} = \frac{x^2}{0,4-x} \sim \frac{x^2}{0,4} \Rightarrow x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,08 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Cálculo del pH. **(0,2 puntos)**

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{pH} = -\log (1,08 \cdot 10^{-4}) = 3,97$$

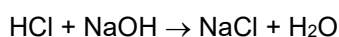
b) Cálculo de las cantidades iniciales **(0,2 puntos)**

$$1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mL}$$

$$0,5 \text{ M} = n / 0,06 \text{ L} \Rightarrow n = 0,03 \text{ mol de HCl}$$

$$0,2 \text{ M} = n / 0,09 \text{ L} \Rightarrow n = 0,018 \text{ mol de NaOH}$$

Determinación del reactivo limitante (o del que está en exceso) **(0,25 puntos)**



3E) La configuración electrónica del elemento **D** es: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ **(0,1 puntos)**

El electrón más energético del elemento **D** estará situado en el orbital ocupado de más alta energía, es decir, el orbital $3p$. Así, $n = 3$ y $l = 1$ (orbital p). Como $m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$, en este caso, m_l puede ser $-1, 0$ y $+1$, el subnivel p tiene 3 orbitales degenerados. El número de espín, m_s podrá ser, en cada caso, $-1/2$ o $+1/2$. **(0,2 puntos)**

Así, las posibles combinaciones de números cuánticos para ese electrón serán: **(0,2 puntos)**

- (3, 1, -1, +1/2)
- (3, 1, -1, -1/2)
- (3, 1, 0, +1/2)
- (3, 1, 0, -1/2)
- (3, 1, 1, +1/2)
- (3, 1, 1, -1/2)

PREGUNTA 4. (2 puntos)

Responda solo a uno de estos dos apartados (4A o 4B):

4A) a) Se adicionan 5 mg de $BaCO_3$ en 400 mL de agua a 298 K, ¿se disolverá todo el sólido? (1 punto)

b) ¿La expresión del producto de solubilidad del $Pb(IO_3)_2$ es $K_{ps} = [Pb^{2+}]^2 [IO_3^-]$? Razone la respuesta. (0,5 puntos)

c) En una disolución saturada de Na_3PO_4 , la $[Na^+]$ es 0,3 M, ¿cuál es la solubilidad molar del Na_3PO_4 ? (0,5 puntos)

Datos: $K_{ps}(BaCO_3) = 5 \cdot 10^{-9}$. Masas atómicas: Ba = 137,3; C = 12; O = 16.

4B) Dada la reacción: $2 A (g) + B (g) \rightarrow 2 C (g) + D (g)$, se sabe que es de primer orden respecto al reactivo **A** y de segundo orden respecto al reactivo **B**. Responda las siguientes cuestiones justificando cada respuesta:

a) Escriba la expresión de la ecuación de velocidad de esta reacción. Determine cuál es el orden global de la reacción. (0,5 puntos)

b) Si el volumen del reactor se reduce manteniendo la temperatura constante, ¿qué ocurrirá con la velocidad de la reacción? (0,5 puntos)

c) Si la temperatura del sistema aumenta, ¿qué efecto tendrá sobre la velocidad de reacción? (0,5 puntos)

d) ¿Cómo afectará a la velocidad de reacción la adición de un catalizador? ¿El catalizador influirá en la cantidad de productos obtenidos? (0,5 puntos)

RESPUESTA 4A

4A) a) Equilibrio de solubilidad:



$$K_{ps} = [Ba^{2+}] [CO_3^{2-}] \quad (0,2 \text{ puntos})$$

$$K_{ps} = s \cdot s = s^2$$

$$K_{ps} = 5 \times 10^{-9} = s^2 \Rightarrow s = 7,07 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad (0,3 \text{ puntos})$$

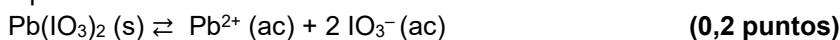
Cálculo de la masa de $BaCO_3$ que se disuelve en 400 mL de agua: **(0,2 puntos)**

$$0,4 \text{ L} \times \frac{7,07 \times 10^{-5} \text{ mol de } BaCO_3}{1 \text{ L}} \times \frac{197,3 \text{ g } BaCO_3}{1 \text{ mol } BaCO_3} = 5,58 \times 10^{-3} \text{ g } BaCO_3 = 5,58 \text{ mg } BaCO_3$$

Por lo tanto, sí se van a disolver los 5 mg que se han añadido. **(0,1 puntos)**

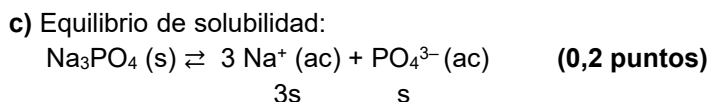
Nota: Otra alternativa de resolución correcta sería mediante el cálculo de Q_{ps} y su comparación con K_{ps} .

b) Equilibrio de solubilidad:



$$\text{Expresión de su } K_{ps}: K_{ps} = [Pb^{2+}] [IO_3^-]^2$$

No es correcta la expresión del producto de solubilidad indicada ($K_{ps} = [Pb^{2+}]^2 [IO_3^-]$) puesto que la $[IO_3^-]$ tiene que ir elevada al cuadrado y no la $[Pb^{2+}]$. **(0,3 puntos)**



Así,

$$[\text{Na}^+] = 0,3 \text{ M} = 3s \Rightarrow s = 0,1 \text{ M} \quad (0,3 \text{ puntos})$$

RESPUESTA 4B

- a) Expresión de la velocidad: $v = k [\text{A}] [\text{B}]^2$ (0,25 puntos)
 El orden global es la suma de los órdenes parciales de cada reactivo, por lo tanto, en este caso es 3 (1 + 2). (0,25 puntos)
- b) Si el volumen del reactor se reduce, la concentración de los reactivos aumentaría. Como la velocidad de reacción depende de las concentraciones de los reactivos, si éstas aumentan, la velocidad de reacción también. (0,5 puntos)
- c) Al aumentar la temperatura, las moléculas de los reactivos se mueven con una mayor velocidad, aumenta el número de moléculas activadas, es decir, con energía cinética superior a la de activación y con ello aumenta el número de choques efectivos, aumentando así la velocidad de la reacción.
 Otra explicación puede hacerse a partir de la ecuación de Arrhenius. Esta ecuación establece la relación entre la constante de velocidad y la temperatura $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$, si la temperatura aumenta también lo va a hacer el valor de la constante de velocidad, y con ello la velocidad de reacción. (0,5 puntos)
- d) La adición de un catalizador aumenta la velocidad de reacción porque hace que la reacción transcurra por otro camino por el que la energía de activación es más baja. (0,25 puntos)
 Los catalizadores no alteran el rendimiento de una reacción, sólo permiten obtener los productos más rápidamente. (0,25 puntos)

PREGUNTA 5. (2 puntos)

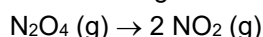
Responda solo a uno de estos dos apartados (5A o 5B):

5A) Justifique si los siguientes procesos redox son espontáneos o no en condiciones estándar. En cada caso ajuste la ecuación e identifique al oxidante y al reductor.

- a) $\text{Zn} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ (0,5 puntos)
- b) $\text{Cu}^{2+} + \text{Ag} \rightarrow \text{Cu} + \text{Ag}^+$ (0,5 puntos)
- c) $\text{I}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{I}^- + \text{Fe}^{3+}$ (0,5 puntos)
- d) $\text{Cr} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ (0,5 puntos)

Datos: $\varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = + 0,34 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0,76 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = + 0,80 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = + 0,77 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = + 0,54 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = - 0,74 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$.

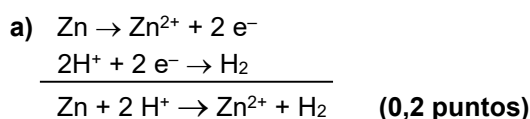
5B) La reacción de disociación del N_2O_4 es la siguiente:



- a) Calcule la entalpía molar estándar del proceso y razone si la reacción de disociación del N_2O_4 es una reacción endotérmica o exotérmica. (0,75 puntos)
- b) Calcule la variación de entropía de la reacción y razone si en la reacción de disociación del N_2O_4 disminuye o aumenta el desorden. (0,75 puntos)
- c) Justifique si la reacción de disociación del N_2O_4 en condiciones estándar ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) es una reacción espontánea. (0,5 puntos)

Datos ($25 \text{ }^\circ\text{C}$): $\Delta H_f^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$: $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) = 9,2$; $\text{NO}_2 (\text{g}) = 33,2$.
 $S^\circ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$: $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) = 304,3$; $\text{NO}_2 (\text{g}) = 240,1$.

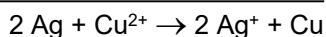
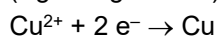
RESPUESTA 5A



Para que las reacciones sean espontáneas se tiene que cumplir que ΔG sea menor que 0, y como $\Delta G^\circ = - nF\Delta\varepsilon^\circ$, $\Delta\varepsilon^\circ > 0$, es decir, $\varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) > 0$.

$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varepsilon^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,0 - (-0,76) = +0,76 \text{ V} \Rightarrow$ Es espontánea. **(0,2 puntos)**
 El Zn pierde electrones, se oxida, por tanto, es el reductor. **(0,05 puntos)**
 El H^+ gana electrones, se reduce, por tanto, es el oxidante. **(0,05 puntos)**

b) $(\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + 1 \text{ e}^-) \times 2$



(0,2 puntos)

$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varepsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,34 - (+0,80) = -0,46 \text{ V} \Rightarrow$ No es espontánea. **(0,2 puntos)**

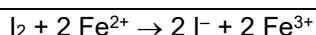
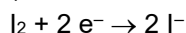
La Ag pierde electrones, se oxida, por tanto, es el reductor.

(0,05 puntos)

El Cu^{2+} gana electrones, se reduce, por tanto, es el oxidante.

(0,05 puntos)

c) $(\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1 \text{ e}^-) \times 2$



(0,2 puntos)

$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - \varepsilon^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,54 - (+0,77) = -0,23 \text{ V} \Rightarrow$ No es espontánea. **(0,2 puntos)**

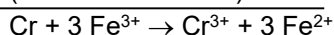
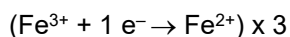
El Fe^{2+} pierde electrones, se oxida, por tanto, es el reductor.

(0,05 puntos)

El I_2 gana electrones, se reduce, por tanto, es el oxidante.

(0,05 puntos)

d) $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3 \text{ e}^-$



(0,2 puntos)

$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \varepsilon^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = +0,77 - (-0,74) = +1,51 \text{ V} \Rightarrow$ Es espontánea. **(0,2 puntos)**

El Cr pierde electrones, se oxida, por tanto, es el reductor.

(0,05 puntos)

El Fe^{3+} gana electrones, se reduce, por tanto, es el oxidante.

(0,05 puntos)

RESPUESTA 5B

a) Cálculo de la entalpía de la reacción: $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{ NO}_2 (\text{g})$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = \sum \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactivos})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = 2 \Delta H_f^\circ (\text{NO}_2) - \Delta H_f^\circ (\text{N}_2\text{O}_4)$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = 2 \cdot (33,2) - (9,2) = +57,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(0,5 puntos)

(Nota: Si responden + 57,2 kJ también será correcto en este caso)

Como $\Delta H^\circ_{\text{reacción}} > 0$, la reacción absorbe calor, es endotérmica. **(0,25 puntos)**

b) Cálculo de la variación de entropía: $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{ NO}_2 (\text{g})$

$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = \sum S^\circ (\text{productos}) - \sum S^\circ (\text{reactivos})$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = 2 S^\circ (\text{NO}_2) - S^\circ (\text{N}_2\text{O}_4)$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = 2 \cdot (240,1) - (304,3) = +175,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

(0,5 puntos)

$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = +175,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0,1759 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Como $\Delta S^\circ_{\text{reacción}} > 0$, en la reacción de disociación crece la entropía, es decir, aumenta el desorden. **(0,25 puntos)**

c) $\Delta G^\circ_r = \Delta H^\circ_r - T \Delta S^\circ_r \Rightarrow \Delta G^\circ_r = 57,2 - (298 \cdot 0,1759) = +4,78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Como $\Delta G^\circ_r > 0$, el proceso no es espontáneo.

(0,5 puntos)

PUNTUACIÓN QUE SE OTORGARÁ A ESTE EJERCICIO: (véanse las distintas partes del examen)

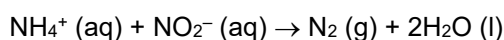
El examen consta de 5 preguntas y la calificación máxima de cada pregunta es de 2 puntos. Las preguntas 1 y 2 son obligatorias, y las preguntas 3, 4 y 5 ofrecen la posibilidad de elección entre apartados según se indica en cada una. Si se responde a más de un apartado optativo de una pregunta, sólo se corregirá aquel que se haya contestado en primer lugar, a no ser que se haya tachado.

PREGUNTA 1. (2 puntos)

Las reacciones químicas fusionadas (“fused chemical reactions”) son reacciones químicas, que después de iniciarse, tardan un tiempo antes de que se empiecen a producir cantidades significativas de los productos finales, es decir, no tienen lugar nada más mezclarse los reactivos. Este tipo de reacciones tienen aplicaciones en la industria farmacéutica para la liberación de fármacos de forma controlada, en la industria agrícola en la gestión de fertilizantes, y también tienen uso en la industria petrolera para tratar problemas de obstrucción de tuberías, especialmente en aguas profundas donde las temperaturas son extremadamente bajas y se forman depósitos de parafinas (ceras) y asfaltenos (compuestos pesados del petróleo). Para solucionar el problema de la obstrucción de las tuberías se pueden utilizar reacciones químicas fusionadas altamente exotérmicas que suministren mucho calor en las zonas donde sea necesario y así se fundan y redisuelvan los depósitos de cera.



Un ejemplo de este tipo de reacciones usadas en la industria petrolera es la reacción de los cationes amonio con los aniones nitrito en disolución acuosa a 25 °C:



Un estudio previo sobre la cinética de esta reacción indicó que es de orden 1 respecto a los cationes amonio, y ahora se han realizado dos experimentos más para determinar el orden de reacción respecto a los nitritos:

Experimento	$[\text{NH}_4^+]_0$ (mol·L ⁻¹)	$[\text{NO}_2^-]_0$ (mol·L ⁻¹)	V_0 (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,01	0,20	$5,40 \cdot 10^{-7}$
2	0,01	0,40	$1,08 \cdot 10^{-6}$

- Determine el orden de reacción respecto a los aniones nitritos, así como el orden total de la reacción, y escriba la ecuación de velocidad para esta reacción. (0,75 puntos)
- Calcule la constante de velocidad, k , y especifique sus unidades. (0,5 puntos)
- Calcule el valor de la velocidad de reacción en el momento en el que $[\text{NH}_4^+] = 5 \cdot 10^{-3}$ M y $[\text{NO}_2^-] = 0,1$ M. ¿Cómo afecta la disminución de las concentraciones a la velocidad de la reacción?, y ¿cómo afectaría a la velocidad la adición de un catalizador? (0,75 puntos)

PREGUNTA 2. (2 puntos)

Seleccione, de forma razonada, aquella reacción o reacciones en las que se cumpla lo que se indica en cada apartado:

- $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HCl} (\text{g})$ $\Delta H^\circ < 0$
- $2 \text{NaHCO}_3 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ $\Delta H^\circ > 0$
- $\text{SO}_2 (\text{g}) + \text{CaO} (\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaSO}_3 (\text{s})$ $\Delta H^\circ < 0$
- $\text{C} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 (\text{g})$ $\Delta H^\circ < 0$
- $\text{PCl}_5 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$ $\Delta H^\circ > 0$

- La posición de equilibrio no se verá afectada al duplicar el volumen del recipiente. (0,4 puntos)
- Se cumple que $K_p = K_c / (RT)$. (0,4 puntos)
- El rendimiento será el mismo al añadir más cantidad de todos los reactivos. (0,4 puntos)
- El rendimiento se reducirá al disminuir la temperatura. (0,4 puntos)
- El rendimiento aumentará al añadir un catalizador. (0,4 puntos)

CRITERIOS ESPECÍFICOS DE CORRECCIÓN

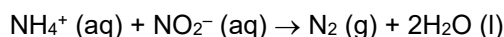
- Las puntuaciones máximas figuran en los apartados de cada pregunta y sólo se podrán alcanzar cuando la solución sea correcta y el resultado esté convenientemente razonado.
- En los problemas donde haya que resolver varios apartados en los que la solución numérica obtenida en uno de ellos sea imprescindible para resolver el siguiente, se puntuará éste independientemente del resultado anterior, salvo que el resultado sea incoherente.
- En caso de error algebraico sólo se penalizará gravemente una solución incorrecta cuando sea incoherente; si la solución es coherente, el error se penalizará con 0,25 puntos como máximo.
- Se exigirá que los resultados de los distintos ejercicios sean obtenidos paso a paso y que estén debidamente razonados.
- Los errores de formulación se podrán penalizar con hasta 0,25 puntos por fórmula, pero en ningún caso se podrá obtener una puntuación negativa.

PREGUNTA 1. (2 puntos)

Las reacciones químicas fusionadas (“fused chemical reactions”) son reacciones químicas, que después de iniciarse, tardan un tiempo antes de que se empiecen a producir cantidades significativas de los productos finales, es decir, no tienen lugar nada más mezclarse los reactivos. Este tipo de reacciones tienen aplicaciones en la industria farmacéutica para la liberación de fármacos de forma controlada, en la industria agrícola en la gestión de fertilizantes, y también tienen uso en la industria petrolera para tratar problemas de obstrucción de tuberías, especialmente en aguas profundas donde las temperaturas son extremadamente bajas y se forman depósitos de parafinas (ceras) y asfaltenos (compuestos pesados del petróleo). Para solucionar el problema de la obstrucción de las tuberías se pueden utilizar reacciones químicas fusionadas altamente exotérmicas que suministren mucho calor en las zonas donde sea necesario y así se fundan y redisuelvan los depósitos de cera.



Un ejemplo de este tipo de reacciones usadas en la industria petrolera es la reacción de los cationes amonio con los aniones nitrito en disolución acuosa a 25 °C:



Un estudio previo sobre la cinética de esta reacción indicó que es de orden 1 respecto a los cationes amonio, y ahora se han realizado dos experimentos más para determinar el orden de reacción respecto a los nitritos:

Experimento	$[\text{NH}_4^+]_0$ (mol·L ⁻¹)	$[\text{NO}_2^-]_0$ (mol·L ⁻¹)	V_0 (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,01	0,20	$5,40 \cdot 10^{-7}$
2	0,01	0,40	$1,08 \cdot 10^{-6}$

- Determine el orden de reacción respecto a los aniones nitritos, así como el orden total de la reacción, y escriba la ecuación de velocidad para esta reacción. (0,75 puntos)
- Calcule la constante de velocidad, k , y especifique sus unidades. (0,5 puntos)
- Calcule el valor de la velocidad de reacción en el momento en el que $[\text{NH}_4^+] = 5 \cdot 10^{-3}$ M y $[\text{NO}_2^-] = 0,1$ M. ¿Cómo afecta la disminución de las concentraciones a la velocidad de la reacción?, y ¿cómo afectaría a la velocidad la adición de un catalizador? (0,75 puntos)

RESPUESTA

- Cálculo del orden parcial respecto a los nitritos:
 $v = k [\text{NH}_4^+]^\alpha [\text{NO}_2^-]^\beta \Rightarrow \alpha = 1 \quad v = k [\text{NH}_4^+] [\text{NO}_2^-]^\beta$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k \cdot (0,01) \cdot (0,20)^\beta}{k \cdot (0,01) \cdot (0,40)^\beta} \Rightarrow \frac{5,40 \times 10^{-7}}{1,08 \times 10^{-6}} = \frac{(0,20)^\beta}{(0,40)^\beta} \Rightarrow 0,5 = (0,5)^\beta \Rightarrow \beta = 1 \quad (0,25 \text{ puntos})$$

$$\text{Orden total} = \alpha + \beta = 2 \quad (0,25 \text{ puntos})$$

$$\text{Expresión de la ecuación de velocidad: } v = k [\text{NH}_4^+] [\text{NO}_2^-] \quad (0,25 \text{ puntos})$$

- b) Cualquiera de los dos experimentos sirve para determinar la constante de velocidad, por ejemplo, con el experimento 1 y sustituyendo los datos en la ecuación de velocidad:

$$5,4 \cdot 10^{-7} = k (0,01) (0,20) \Rightarrow k = 2,7 \cdot 10^{-4} \quad (0,25 \text{ puntos})$$

Y las unidades:

$$\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} = k \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow k: \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}} \quad (0,25 \text{ puntos})$$

$$\text{Así: } k = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

- c) Cálculo de la velocidad:

$$v = k [\text{NH}_4^+] [\text{NO}_2^-] \Rightarrow v = 2,7 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 1,35 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (0,25 \text{ puntos})$$

Comparando este valor de la velocidad con los valores de las velocidades iniciales, se puede decir que la disminución de la concentración de los reactivos implica un descenso en la velocidad de reacción. (Nota: Una explicación general correcta del efecto de las concentraciones en la velocidad de reacción sin comparar los valores numéricos obtenidos en este apartado con los de la tabla, también es válida) **(0,25 puntos)**

Un catalizador (positivo) provoca que la reacción transcurra por un camino de reacción distinto donde la energía de activación es más baja, lo que hace que la velocidad de la reacción aumente.

(0,25 puntos)

PREGUNTA 2. (2 puntos)

Seleccione, de forma razonada, aquella reacción o reacciones en las que se cumpla lo que se indica en cada apartado:

- | | |
|---|----------------------|
| i) $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HCl} (\text{g})$ | $\Delta H^\circ < 0$ |
| ii) $2 \text{NaHCO}_3 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ | $\Delta H^\circ > 0$ |
| iii) $\text{SO}_2 (\text{g}) + \text{CaO} (\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaSO}_3 (\text{s})$ | $\Delta H^\circ < 0$ |
| iv) $\text{C} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 (\text{g})$ | $\Delta H^\circ < 0$ |
| v) $\text{PCl}_5 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$ | $\Delta H^\circ > 0$ |

- a) La posición de equilibrio no se verá afectada al duplicar el volumen del recipiente. (0,4 puntos)
 b) Se cumple que $K_p = K_c / (RT)$. (0,4 puntos)
 c) El rendimiento será el mismo al añadir más cantidad de todos los reactivos. (0,4 puntos)
 d) El rendimiento se reducirá al disminuir la temperatura. (0,4 puntos)
 e) El rendimiento aumentará al añadir un catalizador. (0,4 puntos)

RESPUESTA

- a) El aumentar el volumen del recipiente (sin variación de la temperatura) es equivalente a disminuir la presión. Según el principio de Le Chatelier, cuando se disminuye la presión de un sistema en equilibrio, éste evolucionará para compensar el efecto desplazándose hacia donde haya un mayor número de moles gaseosos. Entonces, si la posición de equilibrio no se modifica será porque, o bien el número de moles gaseosos de reactivos y productos es el mismo, o bien no hay moles gaseosos. **(0,2 puntos)**

Las reacciones que cumplen esto son la **i)** y **iv)**.

(0,2 puntos)

Nota: La explicación puede hacerse también planteando las K_c y ver cuáles son independientes del volumen.

- b) Para que la expresión que relaciona la K_p con la K_c sea la que se indica, se tiene que cumplir que $\Delta n = -1$. $K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_p = K_c / (RT) = K_c (RT)^{-1}$ **(0,2 puntos)**
 La reacción que cumple esto es la **iii)**. **(0,2 puntos)**

- c) Si aumenta la cantidad de alguno de los reactivos, por el principio de Le Chatelier, el equilibrio evoluciona para compensar este efecto, por lo que se desplazará en el sentido en el que se disminuya la cantidad del mismo, es decir, hacia los productos, y así se aumentará el rendimiento. Por lo tanto, si el rendimiento no se modifica al añadir más reactivo/s será porque las especies que los constituyen no aparecen en la constante de equilibrio, que es el caso de los reactivos sólidos. **(0,2 puntos)**

La única reacción que cumple que todos los reactivos son sólidos es la ii). **(0,2 puntos)**

- d) *Principio de Le Chatelier*: Si se disminuye la temperatura del sistema en equilibrio, éste compensará este efecto desplazándose en el sentido en el que libere calor. Para que el rendimiento disminuya, el equilibrio se tiene que desplazar hacia la izquierda (\leftarrow), hacia la formación de los reactivos, y esto ocurría en el caso de las reacciones endotérmicas ($\Delta H > 0$). **(0,2 puntos)**

Las reacciones que cumplen esto son la ii) y la v). **(0,2 puntos)**

- e) Un catalizador no influye sobre la posición de un equilibrio, sólo afecta a la velocidad con la que se alcanza ese equilibrio. Por lo tanto, un catalizador nunca aumentará el rendimiento de una reacción. **(0,2 puntos)**

Ninguna reacción aumentará su rendimiento al añadir un catalizador. **(0,2 puntos)**

Nota: Una selección **no razonada** de las reacciones en cada apartado implicará la no puntuación en ese apartado.

PREGUNTA 3. (2 puntos)

- a) La entalpía de formación (ΔH_f°) de un mol de amoníaco gaseoso es -46 kJ a 298 K. Escriba y ajuste la reacción química correspondiente a esa entalpía y calcule la entropía de la misma. Razone si el proceso de formación de amoníaco será espontáneo a esa temperatura. **(1,5 puntos)**

Datos: S° ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$): NH_3 (g) = 192,5; N_2 (g) = 191,5; H_2 (g) = 130,7.

Responda solo a uno de estos dos apartados (3B o 3C):

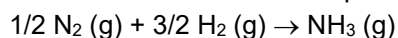
- 3B)** Si una reacción sólo es espontánea a temperaturas muy bajas, ¿qué se puede decir de los signos de la entalpía y de la entropía de reacción? Justifique la respuesta. **(0,5 puntos)**
- 3C)** Al disolver un determinado sólido en agua en un vaso metálico se comprueba que el cambio de entalpía es positivo. ¿Se puede decir que en este proceso de disolución se absorberá calor del entorno que lo rodea y que el vaso se sentirá caliente? Razone la respuesta. **(0,5 puntos)**

RESPUESTA

- a) La reacción química de formación de un mol de amoníaco:



Cálculo de la variación de entropía:



$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = \sum S^\circ (\text{productos}) - \sum S^\circ (\text{reactivos})$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = S^\circ (\text{NH}_3) - \frac{1}{2} S^\circ (\text{N}_2) - \frac{3}{2} S^\circ (\text{H}_2)$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = 192,5 - \frac{1}{2} \cdot (191,5) - \frac{3}{2} \cdot (130,7) = -99,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad \mathbf{(0,5 \text{ puntos})}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = -99,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = -0,0993 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ \Rightarrow \Delta G_r^\circ = -46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - [298 \text{ K} \cdot (-0,0993 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})] = -16,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Como $\Delta G_r^\circ < 0$, el proceso es espontáneo. **(0,5 puntos)**

- 3B)** Para que una reacción sea espontánea $\Delta G < 0 \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$

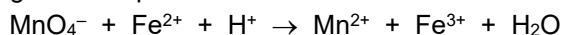
Si la reacción es sólo espontánea ($\Delta G < 0$) a temperaturas muy bajas, esto sólo se cumple cuando ΔH y ΔS sean las dos negativas. Un valor pequeño de T reducirá la influencia de ΔS . **(0,5 puntos)**

- 3C)** Si el cambio de entalpía es positivo, es decir, $\Delta H > 0$, significa que se trata de un proceso endotérmico. En un proceso endotérmico, efectivamente, se absorbe calor del entorno hacia el vaso. **(0,25 puntos)**

Sin embargo, esa absorción de calor lo que propicia es que baje la temperatura del sistema y el vaso metálico se sienta frío, por lo que la segunda parte de la afirmación es incorrecta. **(0,25 puntos)**

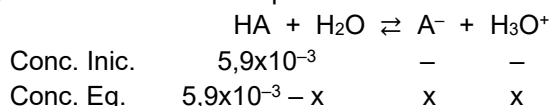
PREGUNTA 4. (2 puntos)**Responda solo a uno de estos dos apartados (4A o 4B):****4A)** Se prepara una disolución de concentración $5,9 \times 10^{-3}$ M de un ácido monoprótico HA, que tiene un pH de 3,45.

- a) Calcule la concentración de todas las especies presentes en dicha disolución. (0,5 puntos)
 b) Calcule el grado de disociación del ácido HA. (0,5 puntos)
 c) Calcule el valor de la constante del ácido (K_a) y de la constante K_b de su base conjugada. (1 punto)

4B) Para determinar el contenido de hierro en un mineral se puede hacer reaccionar el Fe^{2+} presente en el mismo con permanganato de potasio en medio ácido convirtiéndolo en Fe^{3+} :

- a) Ajuste por el método del ión-electrón la reacción redox que se produce, indicando cuál es el agente oxidante y cuál es el agente reductor. (1 punto)
 b) Se analizan 10,2 g de una muestra de un mineral de hierro, y se supone que todo el hierro presente está en forma de Fe^{2+} . Para transformarlo completamente se necesitan 42 mL de una disolución 0,25 M de permanganato de potasio. Determine el porcentaje de hierro en el mineral. (1 punto)

Datos: Masa atómica: Fe = 56.

RESPUESTA 4A**a) Planteamiento del equilibrio. (0,2 puntos)**Cálculo de la $[\text{H}_3\text{O}^+]$. (0,2 puntos)

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]; \text{pH} = 3,45 \text{ así que } [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,55 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 3,55 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{A}^-] = x = 3,55 \times 10^{-4} \text{ M} \quad (0,05 \text{ puntos})$$

$$[\text{HA}] = 5,9 \times 10^{-3} - x = 5,9 \times 10^{-3} - 3,55 \times 10^{-4} = 5,55 \times 10^{-3} \text{ M} \quad (0,05 \text{ puntos})$$

b) Cálculo del grado de disociación. (0,5 puntos)

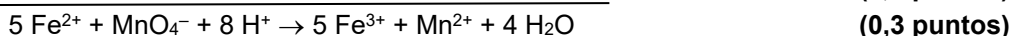
$$\alpha = \frac{x}{C_0} = \frac{3,55 \times 10^{-4}}{5,9 \times 10^{-3}} = 0,06 \text{ o } 6\%$$

c) Cálculo de K_a : (0,5 puntos)

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{(3,55 \times 10^{-4})^2}{5,55 \times 10^{-3}} = 2,27 \times 10^{-5}$$

Cálculo de K_b : (0,5 puntos)

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{2,27 \times 10^{-5}} = 4,4 \times 10^{-10}$$

RESPUESTA 4B**a) $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$** El Fe^{2+} pierde electrones, se oxida, por tanto, es el agente reductor. (0,15 puntos)El MnO_4^- gana electrones, se reduce, por tanto, es el agente oxidante. (0,15 puntos)**b) Moles de MnO_4^- :**

$$0,25 \text{ M} = n / 0,042 \text{ L} \Rightarrow n = 0,0105 \text{ mol de } \text{MnO}_4^- \quad (0,2 \text{ puntos})$$

$$\text{Moles de Fe}^{2+} \Rightarrow 0,0105 \text{ mol MnO}_4^- \times \frac{5 \text{ mol Fe}^{2+}}{1 \text{ mol MnO}_4^-} = 0,0525 \text{ mol de Fe}^{2+} \quad (0,3 \text{ puntos})$$

$$\text{Gramos de Fe}^{2+} \Rightarrow 0,0525 \text{ mol} \times 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2,94 \text{ g de Fe}^{2+} \quad (0,2 \text{ puntos})$$

$$\text{Porcentaje de hierro} \Rightarrow \frac{2,94 \text{ g}}{10,2 \text{ g}} \times 100 = 28,8 \% \quad (0,3 \text{ puntos})$$

PREGUNTA 5. (2 puntos)

Responda solo a uno de estos dos apartados (5A o 5B):

5A) a) Dibuje el ciclo de Born-Haber para la formación del CaO(s). (1,5 puntos)

b) Determine la entalpía de disociación del O₂(g) a partir de los siguientes datos: (0,5 puntos)

$$\text{Energía de red del CaO(s): } \Delta H_{\text{red}} = -3411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Entalpía estándar de formación del CaO(s): } \Delta H_f^\circ = -635 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Entalpía de sublimación del Ca(s): } \Delta H_{\text{sub}}(\text{Ca}) = 178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$1^{\text{a}} \text{ energía de ionización del Ca(g): } EI_1 = 596 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$2^{\text{a}} \text{ energía de ionización del Ca(g): } EI_2 = 1152 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$1^{\text{a}} \text{ Afinidad electrónica del O(g): } AE_1 = -141 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$2^{\text{a}} \text{ Afinidad electrónica del O(g): } AE_2 = 744 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5B) Conteste de forma razonada a las siguientes cuestiones:

a) ¿Por qué el punto de ebullición del NH₃ es mucho mayor que el del PH₃? (0,5 puntos)

b) Deduzca la hibridación del átomo central de la molécula de PH₃. (0,5 puntos)

c) ¿Son correctos los siguientes conjuntos de números cuánticos (*n*, *l*, *m_l*) para un orbital? Si un conjunto es correcto indique a qué tipo de orbital pertenece, y si no lo es proponga una sola modificación para que la combinación sea correcta. (0,5 puntos)

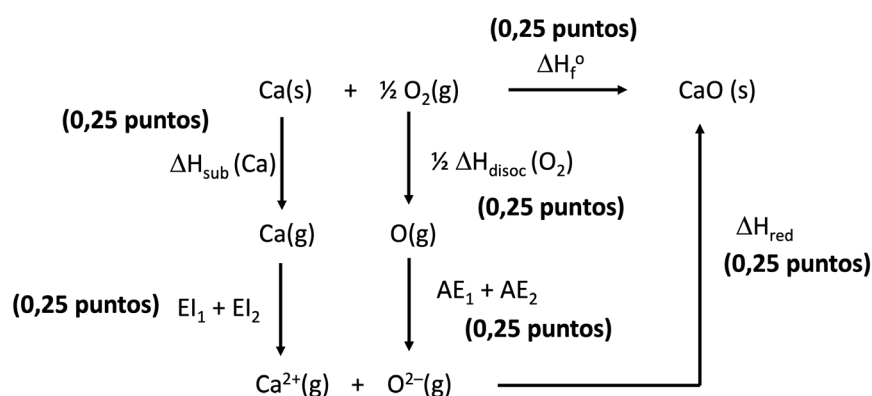
i) (2, 2, 1)

ii) (2, 1, 0)

d) Escriba la configuración electrónica del elemento químico con número atómico 32 e identifíquelo indicando a qué grupo y periodo pertenece. ¿Este elemento tendrá menor o mayor radio atómico que el bromo? (0,5 puntos)

RESPUESTA 5A

a) Ciclo de Born-Haber:



b) $\Delta H_f^\circ = \Delta H_{\text{sub}}(\text{Ca}) + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{disoc}}(\text{O}_2) + EI_1 + EI_2 + AE_1 + AE_2 + \Delta H_{\text{red}}$ **(0,25 puntos)**

Así, la entalpía de disociación del O₂(g) se calcularía:

$$\Delta H_{\text{disoc}}(\text{O}_2) = 2 [\Delta H_f^\circ - \Delta H_{\text{sub}}(\text{Ca}) - EI_1 - EI_2 - AE_1 - AE_2 - \Delta H_{\text{red}}]$$

$$\Delta H_{\text{disoc}}(\text{O}_2) = 2 [-635 - 178 - 596 - 1152 + 141 - 744 + 3411] = 494 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (0,25 \text{ puntos})$$

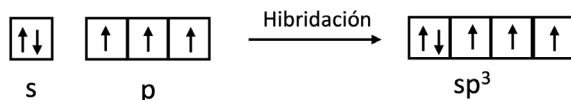
RESPUESTA 5B

a) Cuanto más intensas sean las fuerzas intermoleculares de un compuesto, mayor será su temperatura de ebullición puesto que habrá que vencer esas fuerzas para que pueda pasar a fase gas. Ambas son moléculas polares, por lo que se unirán entre sí por interacciones de van der Waals (dipolo permanente-dipolo permanente). Sin embargo, entre las moléculas de NH₃, se establecen también enlaces de hidrógeno, ya que los átomos de hidrógeno están unidos a un

átomo pequeño y muy electronegativo como es el N. Los enlaces de hidrógeno son mucho más fuertes que las fuerzas de van der Waals, lo que justifica que el NH_3 tenga un punto de ebullición mucho mayor. **(0,5 puntos)**

b) P: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$

El átomo de fósforo tiene que dar lugar a tres enlaces con los H en la molécula de PH_3 a la vez que tiene un par de electrones libres. Para que esto ocurra cumpliendo con la geometría de la molécula y en orbitales de igual simetría y tamaño, el P sufre una hibridación de un orbital s con tres orbitales p, lo que da lugar a una **hibridación sp^3** . Así, se obtienen 4 orbitales sp^3 , uno de los cuales está lleno y los otros tres semiocupados que serán los que formarán enlace con los hidrógenos. **(0,5 puntos)**



c) Los valores que pueden tomar los números cuánticos de un orbital son:

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad l = 0, 1, 2, \dots (n-1) \quad m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$$

El número cuántico l es el que informa del tipo de orbital:

$$l = 0 \Rightarrow \text{Orbital s} \quad l = 1 \Rightarrow \text{Orbital p} \quad l = 2 \Rightarrow \text{Orbital d} \dots$$

i) $(2, 2, 1) \Rightarrow$ No es correcto, ya que cuando $n = 2$, l sólo puede valer 0 o 1. **(0,15 puntos)**

Así, posibles combinaciones correctas con una sola modificación podrían ser (con mencionar una sola se dará por correcto): **(0,1 puntos)**

$$(3, 2, 1), (4, 2, 1), (5, 2, 1), (6, 2, 1), (7, 2, 1), (2, 1, 1)$$

ii) $(2, 1, 0) \Rightarrow$ Sí es posible. **(0,15 puntos)**

Corresponde a un orbital p ($2p$). **(0,1 puntos)**

Nota: La explicación puede ser general o particular para cada conjunto de números cuánticos, pero la respuesta no será correcta sin ninguna explicación.

d) $Z = 32$ Elemento: germanio, Ge. Grupo 14. Periodo 4. **(0,15 puntos)**

$$\text{Ge} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2 \quad \text{b) } \text{Ge} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$$

Nota: La configuración electrónica $\text{Ge} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$ también es correcta.

El radio atómico aumenta al bajar en un grupo y disminuye al avanzar en un periodo dentro de la tabla periódica. El Ge está en el periodo 4 y el Br está al final de ese mismo periodo, así que el Ge tendrá mayor radio atómico que el Br. **(0,25 puntos)**

PUNTUACIÓN QUE SE OTORGARÁ A ESTE EJERCICIO: (véanse las distintas partes del examen)

Responda a 5 preguntas cualesquiera de entre las 10 propuestas. La calificación máxima de cada pregunta es de 2 puntos.

1. (2 puntos) Cuando reacciona aluminio con clorato de potasio en presencia de ácido clorhídrico se obtiene cloruro de aluminio, cloruro de potasio y agua.
- a) Escriba y ajuste la ecuación iónica por el método del ion-electrón y escriba la ecuación molecular completa. Indique el agente oxidante y el reductor. (1,20 puntos)
- b) Si partimos de 15 g de aluminio y 400 mL de una disolución 0,5 M de clorato de potasio, calcule los gramos de cloruro de aluminio que se obtendrían. (0,8 puntos)

Masas atómicas: Al = 27; Cl = 35,5.

2. (2 puntos) Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:
- a) Considere la siguiente reacción sin ajustar y los potenciales estándar de reducción de los reactivos:
$$\text{NO} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \text{ ---- } \text{HNO}_3 + \text{HI} \quad \varepsilon^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = +0,96 \text{ V}; \varepsilon^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,53 \text{ V}$$

¿En qué sentido, derecha o izquierda, transcurrirá esta reacción de forma espontánea? ¿Qué reactivo es el que se reduce y cuál se oxida en la reacción espontánea? (1 punto)
- b) En la reacción de potasio con azufre: $2 \text{K} + \text{S} \rightarrow \text{K}_2\text{S}$, ¿son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones? Indique la semirreacción que ocurre en cada caso:
- i) El potasio capta electrones y por lo tanto es el oxidante. (0,5 puntos)
- ii) El azufre es la especie que se reduce. (0,5 puntos)

3. (2 puntos) La solubilidad en agua del MgF_2 , a 25 °C, es de $2,71 \cdot 10^{-3}$ M.
- a) Escriba el equilibrio de solubilidad del MgF_2 , calcule el valor de su producto de solubilidad y las concentraciones molares de los iones fluoruro y magnesio en una disolución saturada. (1 punto)
- b) Se disuelven 7,2 mg de MgSO_4 en 150 mL de agua, ¿cuál será la cantidad máxima de NaF, en gramos, que podemos añadir a esa disolución sin que precipite MgF_2 ? Considere que el MgSO_4 está totalmente dissociado y que el volumen no cambia al añadir el NaF. (1 punto)

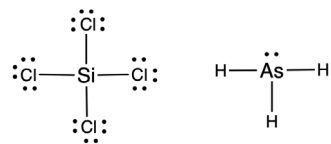
Masas atómicas: Mg = 24; S = 32; O = 16; Na = 23; F = 19.

4. (2 puntos) La velocidad de la reacción $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{g})$ se ha estudiado a 300 K de temperatura. Los experimentos realizados se muestran en la siguiente tabla:

Experimento	[A] ₀ (mol·L ⁻¹)	[B] ₀ (mol·L ⁻¹)	V ₀ (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,25	0,25	0,015
2	0,25	0,50	0,030
3	0,50	0,50	0,120

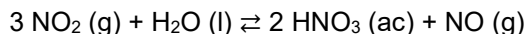
- a) Deduzca los órdenes parciales de los reactivos y el orden total de la reacción. Escriba también la expresión de la ecuación de velocidad. (1 punto)
- b) Calcule la constante de velocidad, *k*, y especifique sus unidades. (0,5 puntos)
- c) Indique, de forma razonada, si sería posible aumentar la velocidad de reacción en el experimento 1 sin modificar la concentración de los reactivos ni aumentar la temperatura. (0,5 puntos)
5. (2 puntos) Considere los elementos químicos X e Y con números atómicos 56 y 16, respectivamente, y razone si son verdaderas o falsas las siguientes cuestiones:
- a) Los números cuánticos (*n*, *l*, *m_l*) del último electrón (electrón diferenciador) del elemento con número atómico 56 son (6, 2, 0). (0,5 puntos)
- b) La combinación de los dos elementos dará un compuesto de fórmula XY. (0,5 puntos)
- c) El elemento X es el más electronegativo de los dos, pero Y tiene un mayor radio atómico. (0,5 puntos)
- d) El catión K⁺ es isoelectrónico con el ion más probable del elemento Y. (0,5 puntos)

6. (2 puntos) Las estructuras de Lewis de las moléculas SiCl₄ y AsH₃ son las que se muestran en la figura de la derecha.

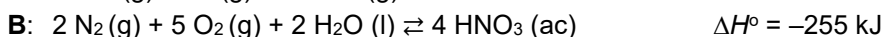


- a) Prediga sus geometrías moleculares según la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV). Razone si sus geometrías electrónicas coinciden con las moleculares. (1 punto)
- b) Deduzca la hibridación del átomo central de la molécula de SiCl₄. Razone la respuesta. (0,5 puntos)
- c) Explique si alguna de estas moléculas puede formar enlaces de hidrógeno. (0,5 puntos)

7. (2 puntos) Una de las etapas de la fabricación industrial de ácido nítrico consiste en la siguiente reacción entre dióxido de nitrógeno y agua:



a) Calcule la entalpía de la reacción anterior a partir de los siguientes datos e indique si es una reacción endotérmica o exotérmica: (1 punto)

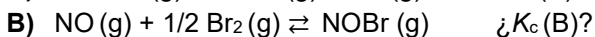
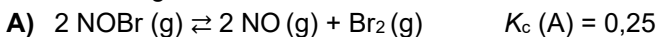


b) ¿Cuánto calor se pondrá en juego si se quieren obtener 5 kg de ácido nítrico? ¿Qué volumen de NO, medido a 298 K y 1 atm, se obtendrá junto a ese ácido nítrico? (1 punto)

Datos: R = 0,082 atm L mol⁻¹ K⁻¹. Masas atómicas: H = 1; N = 14; O = 16.

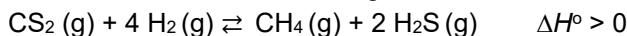
8. (2 puntos)

a) Considere las siguientes reacciones:



Indique las expresiones de K_c de ambos procesos. Teniendo en cuenta el valor de K_c para la reacción A, calcule el valor de K_c para la reacción B. (1 punto)

b) Justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones sobre este proceso:



i) El valor de K_c es igual al valor de K_p . (0,5 puntos)

ii) Un aumento de la temperatura de reacción mejorará la producción de metano. (0,5 puntos)

9. (2 puntos)

a) Se prepara una disolución acuosa 0,2 M de una base (B⁻) cuyo pH es 11,38. Plantee el equilibrio ácido-base y calcule la K_b de dicha base y su grado de disociación. (1,1 puntos)

b) Se quiere neutralizar con KOH el HCl presente en 10 mL de una disolución de HCl comercial que tiene una riqueza en masa del 35% y una densidad de 1,2 g/mL. Disponemos de 5 g de KOH ¿serán suficientes para llevar a cabo esa neutralización? (0,9 puntos)

Masas atómicas: K = 39; Cl = 35,5; O = 16; H = 1.

10. (2 puntos) Considere la siguiente tabla de especies ácidas y básicas:

Ácido	Base	K_a	K_b
	NH ₃		1,8·10 ⁻⁵
CH ₃ COOH		1,8·10 ⁻⁵	
	NO ₂ ⁻		2,6·10 ⁻¹¹
HCO ₃ ⁻		4,7·10 ⁻¹¹	

a) Complete las casillas en blanco de la tabla incorporando la fórmula del ácido o de la base conjugada y K_a o K_b , según corresponda. Justifique las respuestas. (1 punto)

b) Ordene los ácidos recogidos en la tabla de mayor a menor fortaleza. Razone la respuesta. (0,5 puntos)

c) Se neutraliza completamente una disolución de NH₃ con otra de HCl. Justifique el pH (ácido, básico o neutro) de la disolución neutralizada. (0,5 puntos)

CRITERIOS ESPECÍFICOS DE CORRECCIÓN

- Las puntuaciones máximas figuran en los apartados de cada pregunta y sólo se podrán alcanzar cuando la solución sea correcta y el resultado esté convenientemente razonado.
- En los problemas donde haya que resolver varios apartados en los que la solución numérica obtenida en uno de ellos sea imprescindible para resolver el siguiente, se puntuará éste independientemente del resultado anterior, salvo que el resultado sea incoherente.
- En caso de error algebraico sólo se penalizará gravemente una solución incorrecta cuando sea incoherente; si la solución es coherente, el error se penalizará con 0,25 puntos como máximo.
- Se exigirá que los resultados de los distintos ejercicios sean obtenidos paso a paso y que estén debidamente razonados.
- Los errores de formulación se podrán penalizar con hasta 0,25 puntos por fórmula, pero en ningún caso se podrá obtener una puntuación negativa.

1. **(2 puntos)** Cuando reacciona aluminio con clorato de potasio en presencia de ácido clorhídrico se obtiene cloruro de aluminio, cloruro de potasio y agua.

a) Escriba y ajuste la ecuación iónica por el método del ion-electrón y escriba la ecuación molecular completa. Indique el agente oxidante y el reductor. *(1,20 puntos)*

b) Si partimos de 15 g de aluminio y 400 mL de una disolución 0,5 M de clorato de potasio, calcule los gramos de cloruro de aluminio que se obtendrían. *(0,8 puntos)*

Masas atómicas: Al = 27; Cl = 35,5.

RESPUESTA

a) $\text{Al} + \text{KClO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{AlCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ **(0,2 puntos)**

$\text{ClO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$ **(0,2 puntos)**

$(\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^-) \times 2$ **(0,2 puntos)**

$\text{ClO}_3^- + 2 \text{Al} + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Al}^{3+} + \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$ Ec. iónica **(0,2 puntos)**

$\text{KClO}_3 + 2 \text{Al} + 6 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{AlCl}_3 + \text{KCl} + 3 \text{H}_2\text{O}$ Ec. Molecular **(0,2 puntos)**

El Al pierde electrones, se oxida, por tanto, es el agente reductor. **(0,1 puntos)**

El ClO_3^- gana electrones, se reduce, por tanto, es el agente oxidante. **(0,1 puntos)**

b) Cálculo de los moles de reactivos:

15 g de Al / 27 g·mol⁻¹ = 0,55 moles de Al **(0,1 puntos)**

0,4 L x 0,5 M = 0,2 moles de KClO_3 **(0,1 puntos)**

Cálculo del reactivo limitante: **(0,3 puntos)**

$0,2 \text{ mol de } \text{KClO}_3 \times \frac{2 \text{ mol Al}}{1 \text{ mol } \text{KClO}_3} = 0,4 \text{ mol de Al}$

Como hay más Al del necesario, el reactivo limitante es el KClO_3 .

Cálculo de los gramos de AlCl_3 :

$0,2 \text{ mol de } \text{KClO}_3 \times \frac{2 \text{ mol } \text{AlCl}_3}{1 \text{ mol } \text{KClO}_3} = 0,4 \text{ mol de } \text{AlCl}_3$ **(0,2 puntos)**

$0,4 \text{ mol de } \text{AlCl}_3 \times 133,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 53,4 \text{ g de } \text{AlCl}_3$ se obtienen **(0,1 puntos)**

2. **(2 puntos)** Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

a) Considere la siguiente reacción sin ajustar y los potenciales estándar de reducción de los reactivos:



¿En qué sentido, derecha o izquierda, transcurrirá esta reacción de forma espontánea? ¿Qué reactivo es el que se reduce y cuál se oxida en la reacción espontánea? (1 punto)

b) En la reacción de potasio con azufre: $2 \text{K} + \text{S} \rightarrow \text{K}_2\text{S}$, ¿son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones? Indique la semirreacción que ocurre en cada caso:

i) El potasio capta electrones y por lo tanto es el oxidante. (0,5 puntos)

ii) El azufre es la especie que se reduce. (0,5 puntos)

RESPUESTA

a) Para que haya una reacción espontánea se tiene que cumplir que ΔG° sea menor que 0, y como $\Delta G^\circ = -nF\Delta\varepsilon^\circ$, $\Delta\varepsilon^\circ > 0$, es decir, $\varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) > 0$.

Para que sea $\Delta\varepsilon^\circ > 0$ en este caso:

$$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) = \varepsilon^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - \varepsilon^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,96 - (+0,53) = +0,43 \text{ V}$$

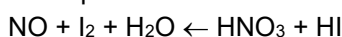
(0,3 puntos)

Nota: Si el razonamiento del sentido de la reacción se hace correctamente con el valor de los potenciales estándar de reducción de los reactivos, pero no se hace el cálculo numérico de $\Delta\varepsilon^\circ$, se valorará igualmente con 0,3 puntos.

La reducción la sufrirá el par NO_3^-/NO : $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}$

La oxidación la sufrirá el par I_2/I^- : $\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$

Para que esto sea así la reacción transcurrirá espontáneamente hacia la izquierda:



(0,3 puntos)

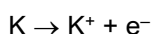
El reactivo que se reduce es el que contiene la especie que gana electrones, disminuyendo su número de oxidación, es decir, el HNO_3 .

(0,2 puntos)

El reactivo que se oxida es el que contiene la especie que pierde electrones, aumentando su número de oxidación, es decir, el HI .

(0,2 puntos)

b) i) **Falsa.** La semirreacción del potasio es:

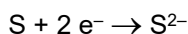


(0,25 puntos)

El potasio pierde electrones, se oxida, por tanto, es el agente reductor, no el oxidante.

(0,25 puntos)

ii) **Verdadera.** La semirreacción del azufre es:



(0,25 puntos)

El azufre capta electrones, por lo que efectivamente, se reduce.

(0,25 puntos)

3. **(2 puntos)** La solubilidad en agua del MgF_2 , a 25°C , es de $2,71 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

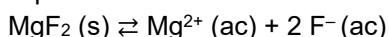
a) Escriba el equilibrio de solubilidad del MgF_2 , calcule el valor de su producto de solubilidad y las concentraciones molares de los iones fluoruro y magnesio en una disolución saturada. (1 punto)

b) Se disuelven 7,2 mg de MgSO_4 en 150 mL de agua, ¿cuál será la cantidad máxima de NaF , en gramos, que podemos añadir a esa disolución sin que precipite MgF_2 ? Considere que el MgSO_4 está totalmente dissociado y que el volumen no cambia al añadir el NaF . (1 punto)

Masas atómicas: $\text{Mg} = 24$; $\text{S} = 32$; $\text{O} = 16$; $\text{Na} = 23$; $\text{F} = 19$.

RESPUESTA

a) Equilibrio de solubilidad:



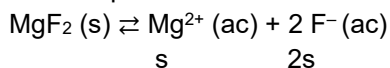
(0,25 puntos)

Expresión de su K_{ps} :

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{F}^-]^2$$

(0,25 puntos)

Cálculo del producto de solubilidad del MgF_2 :



$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{F}^-]^2 \Rightarrow K_{ps} = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 = 4 \cdot (2,71 \times 10^{-3})^3$$

$$K_{ps} = 8 \times 10^{-8}$$

(0,3 puntos)

Cálculo de las concentraciones molares de los iones:

(0,2 puntos)

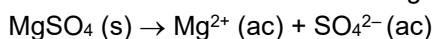
$$[\text{Mg}^{2+}] = s = 2,71 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{F}^-] = 2s = 5,42 \times 10^{-3} \text{ M}$$

b) Cálculo de los moles de MgSO_4 :

$$7,2 \text{ mg MgSO}_4 \times \frac{1 \text{ g MgSO}_4}{1000 \text{ mg MgSO}_4} \times \frac{1 \text{ mol MgSO}_4}{120 \text{ g MgSO}_4} = 6 \times 10^{-5} \text{ mol de MgSO}_4 \quad (0,2 \text{ puntos})$$

Cálculo de la concentración de iones magnesio:



Inicial $6 \times 10^{-5} \text{ mol}$

Final - $6 \times 10^{-5} \text{ mol}$ $6 \times 10^{-5} \text{ mol}$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 6 \times 10^{-5} \text{ mol} / 0,15 \text{ L} = 4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

(0,15 puntos)

Cálculo de la concentración máxima de iones fluoruro:

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{F}^-]^2 \Rightarrow 8 \times 10^{-8} = 4 \times 10^{-4} \cdot [\text{F}^-]^2 \Rightarrow [\text{F}^-] = 0,014 \text{ M}$$

(0,3 puntos)

Cálculo de los moles de iones fluoruro:

$$0,014 \text{ M} \cdot 0,15 \text{ L} = 2,1 \times 10^{-3} \text{ mol de F}^-$$

(0,15 puntos)

Cálculo de los gramos de NaF:

$$2,1 \times 10^{-3} \text{ mol de F}^- \times \frac{1 \text{ mol de NaF}}{1 \text{ mol F}^-} \times \frac{42 \text{ g NaF}}{1 \text{ mol NaF}} = 0,088 \text{ g de NaF} \quad (0,2 \text{ puntos})$$

4. (2 puntos) La velocidad de la reacción $2\text{A} (\text{g}) + \text{B} (\text{g}) \rightarrow \text{C} (\text{g})$ se ha estudiado a 300 K de temperatura. Los experimentos realizados se muestran en la siguiente tabla:

Experimento	$[\text{A}]_0 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$[\text{B}]_0 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$V_0 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
1	0,25	0,25	0,015
2	0,25	0,50	0,030
3	0,50	0,50	0,120

- a) Deduzca los órdenes parciales de los reactivos y el orden total de la reacción. Escriba también la expresión de la ecuación de velocidad. (1 punto)
- b) Calcule la constante de velocidad, k , y especifique sus unidades. (0,5 puntos)
- c) Indique, de forma razonada, si sería posible aumentar la velocidad de reacción en el experimento 1 sin modificar la concentración de los reactivos ni aumentar la temperatura. (0,5 puntos)

RESPUESTA

- a) Cálculo de los órdenes parciales de los reactivos:
 $v = k [\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k \cdot (0,25)^\alpha \cdot (0,25)^\beta}{k \cdot (0,25)^\alpha \cdot (0,50)^\beta} \Rightarrow \frac{0,015}{0,030} = \frac{(0,25)^\beta}{(0,50)^\beta} \Rightarrow 0,5 = (0,5)^\beta \Rightarrow \beta = 1 \quad \text{(0,25 puntos)}$$

$$\frac{v_2}{v_3} = \frac{k \cdot (0,25)^\alpha \cdot (0,50)^\beta}{k \cdot (0,50)^\alpha \cdot (0,50)^\beta} \Rightarrow \frac{0,03}{0,12} = \frac{(0,25)^\alpha}{(0,50)^\alpha} \Rightarrow 0,25 = (0,5)^\alpha \Rightarrow \alpha = 2 \quad \text{(0,25 puntos)}$$

$$\text{Orden total} = \alpha + \beta = 3 \quad \text{(0,25 puntos)}$$

$$\text{Expresión de la ecuación de velocidad: } v = k [A]^2 [B] \quad \text{(0,25 puntos)}$$

- b) Cualquiera de los experimentos sirve para determinar la constante de velocidad, por ejemplo, con el experimento 1 y sustituyendo los datos en la ecuación de velocidad:

$$0,015 = k (0,25)^2 (0,25) \Rightarrow k = 0,96 \quad \text{(0,25 puntos)}$$

Y las unidades:

$$\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} = k \cdot \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow k: \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}} \quad \text{(0,25 puntos)}$$

$$\text{Así: } k = 0,96 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

- c) La velocidad de reacción se podría aumentar añadiendo un catalizador (positivo), ya que haría que la reacción transcurriese por un camino distinto donde la energía de activación fuera más baja y, por lo tanto, la reacción más rápida. **(0,5 puntos)**

5. **(2 puntos)** Considere los elementos químicos X e Y con números atómicos 56 y 16, respectivamente, y razone si son verdaderas o falsas las siguientes cuestiones:

- a) Los números cuánticos (n , l , m_l) del último electrón (electrón diferenciador) del elemento con número atómico 56 son (6, 2, 0). *(0,5 puntos)*
- b) La combinación de los dos elementos dará un compuesto de fórmula XY. *(0,5 puntos)*
- c) El elemento X es el más electronegativo de los dos, pero Y tiene un mayor radio atómico. *(0,5 puntos)*
- d) El catión K^+ es isoelectrónico con el ion más probable del elemento Y. *(0,5 puntos)*

RESPUESTA

- a) Falsa. $Z = 56 \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$
El último electrón se encuentra en el orbital $6s^2$. **(0,25 puntos)**

$$\text{Nivel } 6 \Rightarrow n = 6$$

$$\text{Orbital } s \Rightarrow l = 0 \text{ y } m_l = 0$$

Por lo tanto, el número cuántico l es incorrecto ya que tiene que ser 0. **(0,25 puntos)**

- b) Verdadera.

$$X \Rightarrow Z = 56 \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$$

$$Y \Rightarrow Z = 16 \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$$

Según sus configuraciones electrónicas, el elemento X puede ceder 2 electrones al elemento Y que puede captarlos, llegando ambos a la configuración más estable de gas noble ($ns^2 np^6$), por lo tanto, efectivamente, la combinación de los dos elementos tendrá la fórmula XY. **(0,5 puntos)**

- c) Falsa.

$$X \Rightarrow Z = 56 \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$$

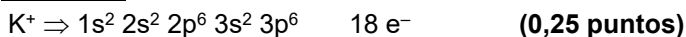
$$Y \Rightarrow Z = 16 \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$$

Según su configuración electrónica, X pertenece al grupo 2 y está en el periodo 6. Por otro lado, Y pertenece al grupo 16 y está situado en el periodo 3.

La electronegatividad disminuye al bajar en un grupo y aumenta al avanzar en un periodo dentro de la tabla periódica. En este caso, el elemento Y será el más electronegativo. **(0,25 puntos)**

El radio atómico aumenta al bajar en un grupo y disminuye al avanzar en un periodo dentro de la tabla periódica. El elemento X será el elemento de mayor radio atómico. **(0,25 puntos)**

d) Verdadera.



Como a Y le faltan dos electrones para adquirir la configuración más estable de gas noble ($ns^2 np^6$), tendrá tendencia a captarlos para formar el anión Y^{2-} .

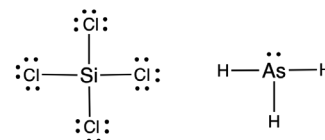


Por lo tanto, K^+ e Y^{2-} son dos especies isoelectrónicas.

Nota: X e Y son, respectivamente, Ba y S, pero no se pide en ningún momento que los identifiquen.

6. **(2 puntos)** Las estructuras de Lewis de las moléculas $SiCl_4$ y AsH_3 son las que se muestran en la figura de la derecha.

a) Prediga sus geometrías moleculares según la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV). Razone si sus geometrías electrónicas coinciden con las moleculares. *(1 punto)*



b) Deduzca la hibridación del átomo central de la molécula de $SiCl_4$. Razone la respuesta. *(0,5 puntos)*

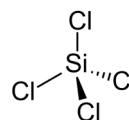
c) Explique si alguna de estas moléculas puede formar enlaces de hidrógeno. *(0,5 puntos)*

RESPUESTA

a) **$SiCl_4$:** No hay pares de electrones libres, y los pares compartidos se distribuirán de modo que la repulsión entre ellos sea mínima. Así, la distribución electrónica será **tetraédrica**, y coincidirá con su geometría molecular que será también **tetraédrica**.

Geometría electrónica: 0,25 puntos

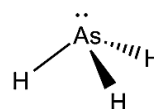
Geometría molecular: 0,25 puntos



AsH_3 : Para permitir que los pares de electrones (compartidos y no compartidos) estén lo más separados posibles, reduciendo las repulsiones al mínimo, la distribución electrónica será **tetraédrica**, y, por lo tanto, como hay un par de electrones libres, la molécula tendrá geometría de **pirámide trigonal**.

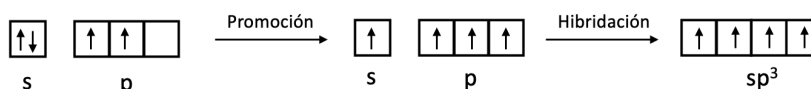
Geometría electrónica: 0,25 puntos

Geometría molecular: 0,25 puntos



b) Si: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

El Si no podría formar cuatro enlaces ya que tiene dos electrones de valencia apareados y sólo dos desapareados, por lo tanto, uno de esos dos electrones apareados promociona a un orbital vacío 3p. Para que los enlaces con los cloros sean iguales se produce una hibridación del orbital 3s con los tres 3p, dando lugar a cuatro orbitales híbridos sp^3 semiocupados que serán los que formarán enlace con los cloros. La hibridación del Si será, por tanto, **sp^3** . **(0,5 puntos)**

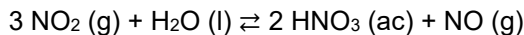


c) El enlace de hidrógeno se produce entre moléculas polares que poseen un átomo de hidrógeno

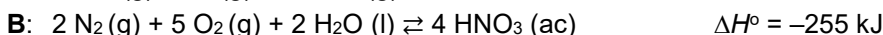
unido a un átomo pequeño muy electronegativo (N, O, F). **(0,25 puntos)**

El SiCl_4 no puede formar enlaces de hidrógeno porque no posee ningún H en su estructura, y el AsH_3 tampoco puede formarlos porque el As no cumple los requisitos de ser un átomo pequeño muy electronegativo. **(0,25 puntos)**

7. **(2 puntos)** Una de las etapas de la fabricación industrial de ácido nítrico consiste en la siguiente reacción entre dióxido de nitrógeno y agua:



- a) Calcule la entalpía de la reacción anterior a partir de los siguientes datos e indique si es una reacción endotérmica o exotérmica: *(1 punto)*

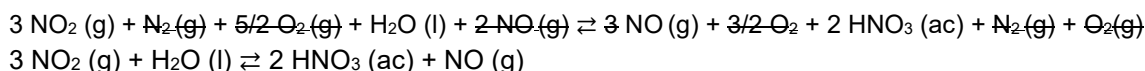
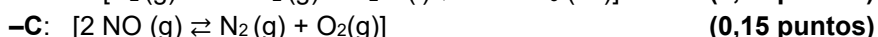
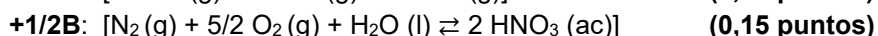
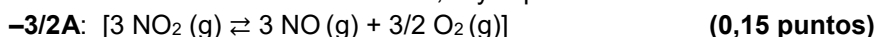


- b) ¿Cuánto calor se pondrá en juego si se quieren obtener 5 kg de ácido nítrico? ¿Qué volumen de NO, medido a 298 K y 1 atm, se obtendrá junto a ese ácido nítrico? *(1 punto)*

Datos: $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Masas atómicas: H = 1; N = 14; O = 16.

RESPUESTA

- a) La combinación de las reacciones A, B y C para obtener la reacción buscada:



Por lo tanto:

$$\Delta H_r^\circ = -3/2 \Delta H_A^\circ + 1/2 \Delta H_B^\circ - \Delta H_C^\circ$$

$$\Delta H_r^\circ = -3/2 (-173) + 1/2 (-255) - (181) = 259,5 - 127,5 - 181 = -49 \text{ kJ} \quad \textbf{(0,35 puntos)}$$

Como $\Delta H_r^\circ < 0$, la reacción es exotérmica. **(0,2 puntos)**

Nota: No es necesario que escriban todas las reacciones, si no lo hacen y el cálculo de la entalpía de la reacción es correcto, se puntuará con 0,8 puntos.

- b) Cálculo de los moles de ácido nítrico:

$$5000 \text{ g} / 63 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 79,37 \text{ mol de HNO}_3 \quad \textbf{(0,15 puntos)}$$

Cálculo del calor intercambiado:

$$79,37 \text{ mol de HNO}_3 \times \frac{-49 \text{ kJ}}{2 \text{ mol de HNO}_3} = -1944,56 \text{ kJ se liberan} \quad \textbf{(0,35 puntos)}$$

Cálculo de moles de NO que se forman:

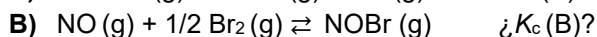
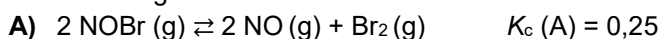
$$79,37 \text{ mol de HNO}_3 \times \frac{1 \text{ mol de NO}}{2 \text{ mol de HNO}_3} = 39,7 \text{ mol de NO se forman} \quad \textbf{(0,25 puntos)}$$

Cálculo del volumen de NO:

$$PV = nRT \Rightarrow 1 \cdot V = 39,7 \cdot 0,082 \cdot 298 \Rightarrow V = 970 \text{ L de NO} \quad \textbf{(0,25 puntos)}$$

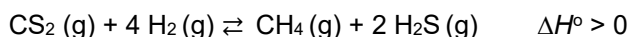
8. **(2 puntos)**

- a) Considere las siguientes reacciones:



Indique las expresiones de K_c de ambos procesos. Teniendo en cuenta el valor de K_c para la reacción A, calcule el valor de K_c para la reacción B. *(1 punto)*

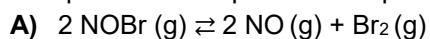
- b) Justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones sobre este proceso:



- i) El valor de K_c es igual al valor de K_p . (0,5 puntos)
 ii) Un aumento de la temperatura de reacción mejorará la producción de metano. (0,5 puntos)

RESPUESTA

a) La expresión de K_c para cada equilibrio es:



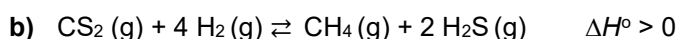
$$K_c(\text{A}) = \frac{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{Br}_2]}{[\text{NOBr}]^2} \quad (0,3 \text{ puntos})$$



$$K_c(\text{B}) = \frac{[\text{NOBr}]}{[\text{NO}] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}} \quad (0,3 \text{ puntos})$$

Se puede observar que ambas reacciones (y ambas K_c) son una la inversa de la otra, y que además los coeficientes de B son la mitad que los de A. Por lo tanto, se obtiene la igualdad:

$$K_c(\text{B}) = \frac{1}{(K_c(\text{A}))^{1/2}} = \frac{1}{\sqrt{K_c(\text{A})}} = \frac{1}{\sqrt{0,25}} = 2 \quad (0,4 \text{ puntos})$$



i) **Falsa.** La expresión que relaciona las dos constantes es:

$$K_p = K_c (\text{RT})^{\Delta n} \quad (0,25 \text{ puntos})$$

$$\text{Como } \Delta n = 3 - 5 = -2 \quad K_p = K_c (\text{RT})^{-2} \Rightarrow K_p \neq K_c \quad (0,25 \text{ puntos})$$

ii) **Verdadera.**

Principio de Le Chatelier. Si se aumenta la temperatura de un sistema en equilibrio, éste compensará este efecto desplazándose en el sentido en el que absorba el calor. (0,2 puntos)

Aplicación: Como la reacción es endotérmica ($\Delta H > 0$), el equilibrio se desplazará hacia la derecha (\rightarrow), hacia la formación de los productos, por lo que se obtendrá más CH_4 . (0,3 puntos)

9. (2 puntos)

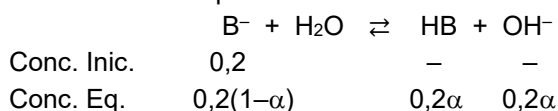
a) Se prepara una disolución acuosa 0,2 M de una base (B^-) cuyo pH es 11,38. Plantee el equilibrio ácido-base y calcule la K_b de dicha base y su grado de disociación. (1,1 puntos)

b) Se quiere neutralizar con KOH el HCl presente en 10 mL de una disolución de HCl comercial que tiene una riqueza en masa del 35% y una densidad de 1,2 g/mL. Disponemos de 5 g de KOH ¿serán suficientes para llevar a cabo esa neutralización? (0,9 puntos)

Masas atómicas: K = 39; Cl = 35,5; O = 16; H = 1.

RESPUESTA

a) Planteamiento del equilibrio. (0,3 puntos)



Cálculo de la $[\text{OH}^-]$:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pOH} = 14 - 11,38 = 2,62$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \Rightarrow 2,62 = -\log [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad (0,3 \text{ puntos})$$

Cálculo grado de disociación:

$$[\text{OH}^-] = 2,4 \cdot 10^{-3} = 0,2\alpha \Rightarrow \alpha = 0,012 \text{ o } 1,2\% \quad (0,2 \text{ puntos})$$

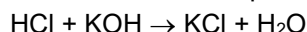
Cálculo de K_b :

$$K_b = \frac{[\text{HB}][\text{OH}^-]}{[\text{B}^-]} = \frac{(0,2\alpha)^2}{0,2(1-\alpha)} = \frac{(2,4 \times 10^{-3})^2}{0,2(1-0,012)} = 2,9 \times 10^{-5} \quad (0,3 \text{ puntos})$$

b) Cálculo de los moles de HCl: (0,5 puntos)

$$10 \text{ mL disolución} \times \frac{1,2 \text{ g disolución}}{1 \text{ mL disolución}} \times \frac{35 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \times \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 0,115 \text{ mol de HCl}$$

Moles de KOH necesarios para la neutralización: (0,15 puntos)



1 mol de HCl reacciona con 1 mol de KOH, por lo que se necesitarán 0,115 moles de KOH para neutralizar el HCl.

Gramos de KOH necesarios:

$$0,115 \text{ mol KOH} \times 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 6,44 \text{ g de KOH} \quad (0,15 \text{ puntos})$$

No tendremos suficiente KOH para llevar a cabo la neutralización. (0,1 puntos)

10. (2 puntos) Considere la siguiente tabla de especies ácidas y básicas:

Ácido	Base	K_a	K_b
	NH_3		$1,8 \cdot 10^{-5}$
CH_3COOH		$1,8 \cdot 10^{-5}$	
	NO_2^-		$2,6 \cdot 10^{-11}$
HCO_3^-		$4,7 \cdot 10^{-11}$	

- Complete las casillas en blanco de la tabla incorporando la fórmula del ácido o de la base conjugada y K_a o K_b , según corresponda. Justifique las respuestas. (1 punto)
- Ordene los ácidos recogidos en la tabla de mayor a menor fortaleza. Razone la respuesta. (0,5 puntos)
- Se neutraliza completamente una disolución de NH_3 con otra de HCl. Justifique el pH (ácido, básico o neutro) de la disolución neutralizada. (0,5 puntos)

RESPUESTA

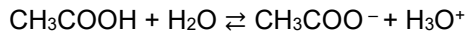
a) La tabla completa queda:

Ácido	Base	K_a	K_b
NH_4^+	NH_3	$5,6 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
CH_3COOH	CH_3COO^-	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$
HNO_2	NO_2^-	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-11}$
HCO_3^-	CO_3^{2-}	$4,7 \cdot 10^{-11}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$

Cada fila son **0,25 puntos** siempre que haya alguna justificación como las que siguen (con o sin ecuación química):

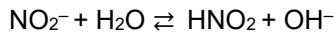
- El NH_3 (base) captará un protón y se transformará en su ácido conjugado que es el NH_4^+ .
 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
 $K_a = K_w / K_b \Rightarrow K_a = 10^{-14} / 1,8 \cdot 10^{-5} = 5,6 \cdot 10^{-10}$

- El CH_3COOH (ácido) cederá un protón y se transformará en su base conjugada que es el CH_3COO^- .



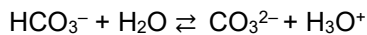
$$K_b = K_w / K_a \Rightarrow K_b = 10^{-14} / 1,8 \cdot 10^{-5} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

- El NO_2^- (base) captará un protón y se transformará en su ácido conjugado que es el HNO_2 .



$$K_a = K_w / K_b \Rightarrow K_a = 10^{-14} / 2,6 \cdot 10^{-11} = 3,8 \cdot 10^{-4}$$

- El HCO_3^- (ácido en este caso) cederá un protón y se transformará en su base conjugada que es el CO_3^{2-} .

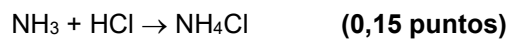


$$K_b = K_w / K_a \Rightarrow K_b = 10^{-14} / 4,7 \cdot 10^{-11} = 2,1 \cdot 10^{-4}$$

- b)** Cuanto mayor sea la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en una disolución, mayor será la acidez y, por lo tanto, mayor será la fortaleza del ácido disuelto (considerando la misma concentración de los ácidos de partida). La $[\text{H}_3\text{O}^+]$ es mayor cuanto mayor es la constante de acidez (K_a), ya que más desplazado estará el equilibrio hacia la formación de H_3O^+ . Así se concluye que el ácido más fuerte será aquel que tenga una K_a más alta. **(0,25 puntos)**



- c)** La reacción de neutralización:



$\text{NH}_4\text{Cl} \Rightarrow$ La sal se disocia en sus iones: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

El anión Cl^- procede de un ácido fuerte y no se hidroliza. Sin embargo, el catión NH_4^+ es el ácido conjugado del NH_3 (base débil) y se hidroliza ($\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$) dando un pH ácido a la disolución neutralizada. **(0,35 puntos)**

PUNTUACIÓN QUE SE OTORGARÁ A ESTE EJERCICIO: (véanse las distintas partes del examen)

Responda a 5 preguntas cualesquiera de entre las 10 propuestas. La calificación máxima de cada pregunta es de 2 puntos.

1. (2 puntos) Cuando reacciona aluminio con clorato de potasio en presencia de ácido clorhídrico se obtiene cloruro de aluminio, cloruro de potasio y agua.
- a) Escriba y ajuste la ecuación iónica por el método del ion-electrón y escriba la ecuación molecular completa. Indique el agente oxidante y el reductor. (1,20 puntos)
- b) Si partimos de 15 g de aluminio y 400 mL de una disolución 0,5 M de clorato de potasio, calcule los gramos de cloruro de aluminio que se obtendrían. (0,8 puntos)
- Masas atómicas: Al = 27; Cl = 35,5.
2. (2 puntos) Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:
- a) Considere la siguiente reacción sin ajustar y los potenciales estándar de reducción de los reactivos:
$$\text{NO} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \text{ ---- } \text{HNO}_3 + \text{HI} \quad \varepsilon^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = +0,96 \text{ V}; \varepsilon^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,53 \text{ V}$$

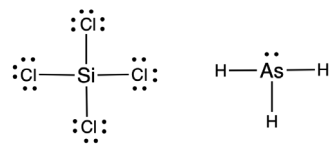
¿En qué sentido, derecha o izquierda, transcurrirá esta reacción de forma espontánea? ¿Qué reactivo es el que se reduce y cuál se oxida en la reacción espontánea? (1 punto)
- b) En la reacción de potasio con azufre: $2 \text{K} + \text{S} \rightarrow \text{K}_2\text{S}$, ¿son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones? Indique la semirreacción que ocurre en cada caso:
- i) El potasio capta electrones y por lo tanto es el oxidante. (0,5 puntos)
- ii) El azufre es la especie que se reduce. (0,5 puntos)
3. (2 puntos) La solubilidad en agua del MgF_2 , a 25 °C, es de $2,71 \cdot 10^{-3}$ M.
- a) Escriba el equilibrio de solubilidad del MgF_2 , calcule el valor de su producto de solubilidad y las concentraciones molares de los iones fluoruro y magnesio en una disolución saturada. (1 punto)
- b) Se disuelven 7,2 mg de MgSO_4 en 150 mL de agua, ¿cuál será la cantidad máxima de NaF, en gramos, que podemos añadir a esa disolución sin que precipite MgF_2 ? Considere que el MgSO_4 está totalmente disociado y que el volumen no cambia al añadir el NaF. (1 punto)
- Masas atómicas: Mg = 24; S = 32; O = 16; Na = 23; F = 19.

4. (2 puntos) La velocidad de la reacción $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{g})$ se ha estudiado a 300 K de temperatura. Los experimentos realizados se muestran en la siguiente tabla:

Experimento	$[\text{A}]_0$ (mol·L ⁻¹)	$[\text{B}]_0$ (mol·L ⁻¹)	V_0 (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,25	0,25	0,015
2	0,25	0,50	0,030
3	0,50	0,50	0,120

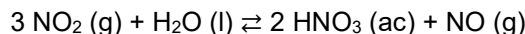
- a) Deduzca los órdenes parciales de los reactivos y el orden total de la reacción. Escriba también la expresión de la ecuación de velocidad. (1 punto)
- b) Calcule la constante de velocidad, k , y especifique sus unidades. (0,5 puntos)
- c) Indique, de forma razonada, si sería posible aumentar la velocidad de reacción en el experimento 1 sin modificar la concentración de los reactivos ni aumentar la temperatura. (0,5 puntos)
5. (2 puntos) Considere los elementos químicos X e Y con números atómicos 56 y 16, respectivamente, y razone si son verdaderas o falsas las siguientes cuestiones:
- a) Los números cuánticos (n, l, m_l) del último electrón (electrón diferenciador) del elemento con número atómico 56 son (6, 2, 0). (0,5 puntos)
- b) La combinación de los dos elementos dará un compuesto de fórmula XY. (0,5 puntos)
- c) El elemento X es el más electronegativo de los dos, pero Y tiene un mayor radio atómico. (0,5 puntos)
- d) El catión K^+ es isoelectrónico con el ion más probable del elemento Y. (0,5 puntos)

6. (2 puntos) Las estructuras de Lewis de las moléculas SiCl₄ y AsH₃ son las que se muestran en la figura de la derecha.

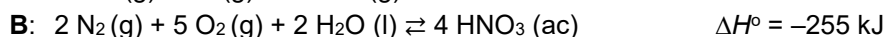


- a) Prediga sus geometrías moleculares según la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV). Razone si sus geometrías electrónicas coinciden con las moleculares. (1 punto)
- b) Deduzca la hibridación del átomo central de la molécula de SiCl₄. Razone la respuesta. (0,5 puntos)
- c) Explique si alguna de estas moléculas puede formar enlaces de hidrógeno. (0,5 puntos)

7. (2 puntos) Una de las etapas de la fabricación industrial de ácido nítrico consiste en la siguiente reacción entre dióxido de nitrógeno y agua:



a) Calcule la entalpía de la reacción anterior a partir de los siguientes datos e indique si es una reacción endotérmica o exotérmica: (1 punto)

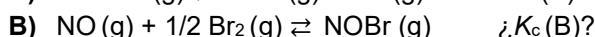
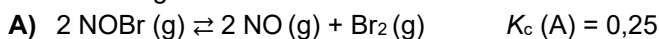


b) ¿Cuánto calor se pondrá en juego si se quieren obtener 5 kg de ácido nítrico? ¿Qué volumen de NO, medido a 298 K y 1 atm, se obtendrá junto a ese ácido nítrico? (1 punto)

Datos: $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Masas atómicas: H = 1; N = 14; O = 16.

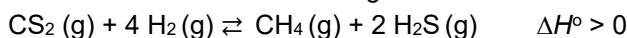
8. (2 puntos)

a) Considere las siguientes reacciones:



Indique las expresiones de K_c de ambos procesos. Teniendo en cuenta el valor de K_c para la reacción A, calcule el valor de K_c para la reacción B. (1 punto)

b) Justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones sobre este proceso:



i) El valor de K_c es igual al valor de K_p . (0,5 puntos)

ii) Un aumento de la temperatura de reacción mejorará la producción de metano. (0,5 puntos)

9. (2 puntos)

a) Se prepara una disolución acuosa 0,2 M de una base (B^-) cuyo pH es 11,38. Plantee el equilibrio ácido-base y calcule la K_b de dicha base y su grado de disociación. (1,1 puntos)

b) Se quiere neutralizar con KOH el HCl presente en 10 mL de una disolución de HCl comercial que tiene una riqueza en masa del 35% y una densidad de 1,2 g/mL. Disponemos de 5 g de KOH ¿serán suficientes para llevar a cabo esa neutralización? (0,9 puntos)

Masas atómicas: K = 39; Cl = 35,5; O = 16; H = 1.

10. (2 puntos) Considere la siguiente tabla de especies ácidas y básicas:

Ácido	Base	K_a	K_b
	NH ₃		$1,8 \cdot 10^{-5}$
CH ₃ COOH		$1,8 \cdot 10^{-5}$	
	NO ₂ ⁻		$2,6 \cdot 10^{-11}$
HCO ₃ ⁻		$4,7 \cdot 10^{-11}$	

a) Complete las casillas en blanco de la tabla incorporando la fórmula del ácido o de la base conjugada y K_a o K_b , según corresponda. Justifique las respuestas. (1 punto)

b) Ordene los ácidos recogidos en la tabla de mayor a menor fortaleza. Razone la respuesta. (0,5 puntos)

c) Se neutraliza completamente una disolución de NH₃ con otra de HCl. Justifique el pH (ácido, básico o neutro) de la disolución neutralizada. (0,5 puntos)

CRITERIOS ESPECÍFICOS DE CORRECCIÓN

- Las puntuaciones máximas figuran en los apartados de cada pregunta y sólo se podrán alcanzar cuando la solución sea correcta y el resultado esté convenientemente razonado.
- En los problemas donde haya que resolver varios apartados en los que la solución numérica obtenida en uno de ellos sea imprescindible para resolver el siguiente, se puntuará éste independientemente del resultado anterior, salvo que el resultado sea incoherente.
- En caso de error algebraico sólo se penalizará gravemente una solución incorrecta cuando sea incoherente; si la solución es coherente, el error se penalizará con 0,25 puntos como máximo.
- Se exigirá que los resultados de los distintos ejercicios sean obtenidos paso a paso y que estén debidamente razonados.
- Los errores de formulación se podrán penalizar con hasta 0,25 puntos por fórmula, pero en ningún caso se podrá obtener una puntuación negativa.

1. **(2 puntos)** Cuando reacciona aluminio con clorato de potasio en presencia de ácido clorhídrico se obtiene cloruro de aluminio, cloruro de potasio y agua.

a) Escriba y ajuste la ecuación iónica por el método del ion-electrón y escriba la ecuación molecular completa. Indique el agente oxidante y el reductor. *(1,20 puntos)*

b) Si partimos de 15 g de aluminio y 400 mL de una disolución 0,5 M de clorato de potasio, calcule los gramos de cloruro de aluminio que se obtendrían. *(0,8 puntos)*

Masas atómicas: Al = 27; Cl = 35,5.

RESPUESTA

a) $\text{Al} + \text{KClO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{AlCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ **(0,2 puntos)**

$\text{ClO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$ **(0,2 puntos)**

$(\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^-) \times 2$ **(0,2 puntos)**

$\text{ClO}_3^- + 2 \text{Al} + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Al}^{3+} + \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$ Ec. iónica **(0,2 puntos)**

$\text{KClO}_3 + 2 \text{Al} + 6 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{AlCl}_3 + \text{KCl} + 3 \text{H}_2\text{O}$ Ec. Molecular **(0,2 puntos)**

El Al pierde electrones, se oxida, por tanto, es el agente reductor. **(0,1 puntos)**

El ClO_3^- gana electrones, se reduce, por tanto, es el agente oxidante. **(0,1 puntos)**

b) Cálculo de los moles de reactivos:

15 g de Al / 27 g·mol⁻¹ = 0,55 moles de Al **(0,1 puntos)**

0,4 L x 0,5 M = 0,2 moles de KClO_3 **(0,1 puntos)**

Cálculo del reactivo limitante: **(0,3 puntos)**

$0,2 \text{ mol de } \text{KClO}_3 \times \frac{2 \text{ mol Al}}{1 \text{ mol } \text{KClO}_3} = 0,4 \text{ mol de Al}$

Como hay más Al del necesario, el reactivo limitante es el KClO_3 .

Cálculo de los gramos de AlCl_3 :

$0,2 \text{ mol de } \text{KClO}_3 \times \frac{2 \text{ mol } \text{AlCl}_3}{1 \text{ mol } \text{KClO}_3} = 0,4 \text{ mol de } \text{AlCl}_3$ **(0,2 puntos)**

$0,4 \text{ mol de } \text{AlCl}_3 \times 133,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 53,4 \text{ g de } \text{AlCl}_3$ se obtienen **(0,1 puntos)**

2. **(2 puntos)** Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

a) Considere la siguiente reacción sin ajustar y los potenciales estándar de reducción de los reactivos:



¿En qué sentido, derecha o izquierda, transcurrirá esta reacción de forma espontánea? ¿Qué reactivo es el que se reduce y cuál se oxida en la reacción espontánea? (1 punto)

b) En la reacción de potasio con azufre: $2 \text{K} + \text{S} \rightarrow \text{K}_2\text{S}$, ¿son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones? Indique la semirreacción que ocurre en cada caso:

i) El potasio capta electrones y por lo tanto es el oxidante. (0,5 puntos)

ii) El azufre es la especie que se reduce. (0,5 puntos)

RESPUESTA

a) Para que haya una reacción espontánea se tiene que cumplir que ΔG° sea menor que 0, y como $\Delta G^\circ = -nF\Delta\varepsilon^\circ$, $\Delta\varepsilon^\circ > 0$, es decir, $\varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) > 0$.

Para que sea $\Delta\varepsilon^\circ > 0$ en este caso:

$$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) = \varepsilon^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - \varepsilon^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,96 - (+0,53) = +0,43 \text{ V}$$

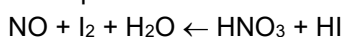
(0,3 puntos)

Nota: Si el razonamiento del sentido de la reacción se hace correctamente con el valor de los potenciales estándar de reducción de los reactivos, pero no se hace el cálculo numérico de $\Delta\varepsilon^\circ$, se valorará igualmente con 0,3 puntos.

La reducción la sufrirá el par NO_3^-/NO : $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}$

La oxidación la sufrirá el par I_2/I^- : $\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$

Para que esto sea así la reacción transcurrirá espontáneamente hacia la izquierda:



(0,3 puntos)

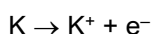
El reactivo que se reduce es el que contiene la especie que gana electrones, disminuyendo su número de oxidación, es decir, el HNO_3 .

(0,2 puntos)

El reactivo que se oxida es el que contiene la especie que pierde electrones, aumentando su número de oxidación, es decir, el HI .

(0,2 puntos)

b) i) **Falsa.** La semirreacción del potasio es:

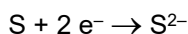


(0,25 puntos)

El potasio pierde electrones, se oxida, por tanto, es el agente reductor, no el oxidante.

(0,25 puntos)

ii) **Verdadera.** La semirreacción del azufre es:



(0,25 puntos)

El azufre capta electrones, por lo que efectivamente, se reduce.

(0,25 puntos)

3. **(2 puntos)** La solubilidad en agua del MgF_2 , a 25°C , es de $2,71 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

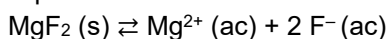
a) Escriba el equilibrio de solubilidad del MgF_2 , calcule el valor de su producto de solubilidad y las concentraciones molares de los iones fluoruro y magnesio en una disolución saturada. (1 punto)

b) Se disuelven 7,2 mg de MgSO_4 en 150 mL de agua, ¿cuál será la cantidad máxima de NaF , en gramos, que podemos añadir a esa disolución sin que precipite MgF_2 ? Considere que el MgSO_4 está totalmente dissociado y que el volumen no cambia al añadir el NaF . (1 punto)

Masas atómicas: $\text{Mg} = 24$; $\text{S} = 32$; $\text{O} = 16$; $\text{Na} = 23$; $\text{F} = 19$.

RESPUESTA

a) Equilibrio de solubilidad:



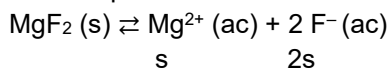
(0,25 puntos)

Expresión de su K_{ps} :

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{F}^-]^2$$

(0,25 puntos)

Cálculo del producto de solubilidad del MgF_2 :



$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{F}^-]^2 \Rightarrow K_{ps} = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 = 4 \cdot (2,71 \times 10^{-3})^3$$
$$K_{ps} = 8 \times 10^{-8}$$

(0,3 puntos)

Cálculo de las concentraciones molares de los iones:

(0,2 puntos)

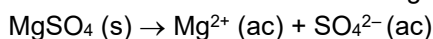
$$[\text{Mg}^{2+}] = s = 2,71 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{F}^-] = 2s = 5,42 \times 10^{-3} \text{ M}$$

b) Cálculo de los moles de MgSO_4 :

$$7,2 \text{ mg MgSO}_4 \times \frac{1 \text{ g MgSO}_4}{1000 \text{ mg MgSO}_4} \times \frac{1 \text{ mol MgSO}_4}{120 \text{ g MgSO}_4} = 6 \times 10^{-5} \text{ mol de MgSO}_4 \quad (0,2 \text{ puntos})$$

Cálculo de la concentración de iones magnesio:



Inicial $6 \times 10^{-5} \text{ mol}$

Final - $6 \times 10^{-5} \text{ mol}$ $6 \times 10^{-5} \text{ mol}$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 6 \times 10^{-5} \text{ mol} / 0,15 \text{ L} = 4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

(0,15 puntos)

Cálculo de la concentración máxima de iones fluoruro:

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{F}^-]^2 \Rightarrow 8 \times 10^{-8} = 4 \times 10^{-4} \cdot [\text{F}^-]^2 \Rightarrow [\text{F}^-] = 0,014 \text{ M}$$

(0,3 puntos)

Cálculo de los moles de iones fluoruro:

$$0,014 \text{ M} \cdot 0,15 \text{ L} = 2,1 \times 10^{-3} \text{ mol de F}^-$$

(0,15 puntos)

Cálculo de los gramos de NaF:

$$2,1 \times 10^{-3} \text{ mol de F}^- \times \frac{1 \text{ mol de NaF}}{1 \text{ mol F}^-} \times \frac{42 \text{ g NaF}}{1 \text{ mol NaF}} = 0,088 \text{ g de NaF} \quad (0,2 \text{ puntos})$$

4. (2 puntos) La velocidad de la reacción $2\text{A} (\text{g}) + \text{B} (\text{g}) \rightarrow \text{C} (\text{g})$ se ha estudiado a 300 K de temperatura. Los experimentos realizados se muestran en la siguiente tabla:

Experimento	$[\text{A}]_0 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$[\text{B}]_0 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$V_0 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
1	0,25	0,25	0,015
2	0,25	0,50	0,030
3	0,50	0,50	0,120

- a) Deduzca los órdenes parciales de los reactivos y el orden total de la reacción. Escriba también la expresión de la ecuación de velocidad. (1 punto)
- b) Calcule la constante de velocidad, k , y especifique sus unidades. (0,5 puntos)
- c) Indique, de forma razonada, si sería posible aumentar la velocidad de reacción en el experimento 1 sin modificar la concentración de los reactivos ni aumentar la temperatura. (0,5 puntos)

RESPUESTA

- a) Cálculo de los órdenes parciales de los reactivos:
 $v = k [\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k \cdot (0,25)^\alpha \cdot (0,25)^\beta}{k \cdot (0,25)^\alpha \cdot (0,50)^\beta} \Rightarrow \frac{0,015}{0,030} = \frac{(0,25)^\beta}{(0,50)^\beta} \Rightarrow 0,5 = (0,5)^\beta \Rightarrow \beta = 1 \quad \text{(0,25 puntos)}$$

$$\frac{v_2}{v_3} = \frac{k \cdot (0,25)^\alpha \cdot (0,50)^\beta}{k \cdot (0,50)^\alpha \cdot (0,50)^\beta} \Rightarrow \frac{0,03}{0,12} = \frac{(0,25)^\alpha}{(0,50)^\alpha} \Rightarrow 0,25 = (0,5)^\alpha \Rightarrow \alpha = 2 \quad \text{(0,25 puntos)}$$

$$\text{Orden total} = \alpha + \beta = 3 \quad \text{(0,25 puntos)}$$

$$\text{Expresión de la ecuación de velocidad: } v = k [A]^2 [B] \quad \text{(0,25 puntos)}$$

- b) Cualquiera de los experimentos sirve para determinar la constante de velocidad, por ejemplo, con el experimento 1 y sustituyendo los datos en la ecuación de velocidad:

$$0,015 = k (0,25)^2 (0,25) \Rightarrow k = 0,96 \quad \text{(0,25 puntos)}$$

Y las unidades:

$$\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} = k \cdot \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow k: \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}} \quad \text{(0,25 puntos)}$$

$$\text{Así: } k = 0,96 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

- c) La velocidad de reacción se podría aumentar añadiendo un catalizador (positivo), ya que haría que la reacción transcurriese por un camino distinto donde la energía de activación fuera más baja y, por lo tanto, la reacción más rápida. **(0,5 puntos)**

5. **(2 puntos)** Considere los elementos químicos X e Y con números atómicos 56 y 16, respectivamente, y razone si son verdaderas o falsas las siguientes cuestiones:

- a) Los números cuánticos (n , l , m_l) del último electrón (electrón diferenciador) del elemento con número atómico 56 son (6, 2, 0). *(0,5 puntos)*
- b) La combinación de los dos elementos dará un compuesto de fórmula XY. *(0,5 puntos)*
- c) El elemento X es el más electronegativo de los dos, pero Y tiene un mayor radio atómico. *(0,5 puntos)*
- d) El catión K^+ es isoelectrónico con el ion más probable del elemento Y. *(0,5 puntos)*

RESPUESTA

- a) Falsa. $Z = 56 \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$
El último electrón se encuentra en el orbital $6s^2$. **(0,25 puntos)**

$$\text{Nivel } 6 \Rightarrow n = 6$$

$$\text{Orbital } s \Rightarrow l = 0 \text{ y } m_l = 0$$

Por lo tanto, el número cuántico l es incorrecto ya que tiene que ser 0. **(0,25 puntos)**

- b) Verdadera.

$$X \Rightarrow Z = 56 \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$$

$$Y \Rightarrow Z = 16 \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$$

Según sus configuraciones electrónicas, el elemento X puede ceder 2 electrones al elemento Y que puede captarlos, llegando ambos a la configuración más estable de gas noble ($ns^2 np^6$), por lo tanto, efectivamente, la combinación de los dos elementos tendrá la fórmula XY. **(0,5 puntos)**

- c) Falsa.

$$X \Rightarrow Z = 56 \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$$

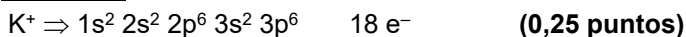
$$Y \Rightarrow Z = 16 \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$$

Según su configuración electrónica, X pertenece al grupo 2 y está en el periodo 6. Por otro lado, Y pertenece al grupo 16 y está situado en el periodo 3.

La electronegatividad disminuye al bajar en un grupo y aumenta al avanzar en un periodo dentro de la tabla periódica. En este caso, el elemento Y será el más electronegativo. **(0,25 puntos)**

El radio atómico aumenta al bajar en un grupo y disminuye al avanzar en un periodo dentro de la tabla periódica. El elemento X será el elemento de mayor radio atómico. **(0,25 puntos)**

d) Verdadera.



Como a Y le faltan dos electrones para adquirir la configuración más estable de gas noble ($ns^2 np^6$), tendrá tendencia a captarlos para formar el anión Y^{2-} .

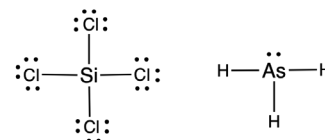


Por lo tanto, K^+ e Y^{2-} son dos especies isoelectrónicas.

Nota: X e Y son, respectivamente, Ba y S, pero no se pide en ningún momento que los identifiquen.

6. **(2 puntos)** Las estructuras de Lewis de las moléculas $SiCl_4$ y AsH_3 son las que se muestran en la figura de la derecha.

a) Prediga sus geometrías moleculares según la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV). Razone si sus geometrías electrónicas coinciden con las moleculares. *(1 punto)*



b) Deduzca la hibridación del átomo central de la molécula de $SiCl_4$. Razone la respuesta. *(0,5 puntos)*

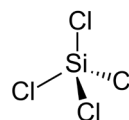
c) Explique si alguna de estas moléculas puede formar enlaces de hidrógeno. *(0,5 puntos)*

RESPUESTA

a) **$SiCl_4$:** No hay pares de electrones libres, y los pares compartidos se distribuirán de modo que la repulsión entre ellos sea mínima. Así, la distribución electrónica será **tetraédrica**, y coincidirá con su geometría molecular que será también **tetraédrica**.

Geometría electrónica: 0,25 puntos

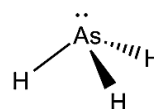
Geometría molecular: 0,25 puntos



AsH_3 : Para permitir que los pares de electrones (compartidos y no compartidos) estén lo más separados posibles, reduciendo las repulsiones al mínimo, la distribución electrónica será **tetraédrica**, y, por lo tanto, como hay un par de electrones libres, la molécula tendrá geometría de **pirámide trigonal**.

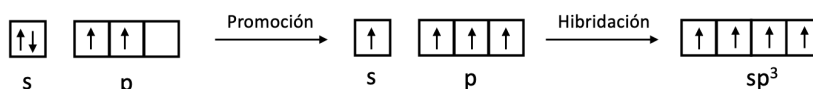
Geometría electrónica: 0,25 puntos

Geometría molecular: 0,25 puntos



b) Si: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

El Si no podría formar cuatro enlaces ya que tiene dos electrones de valencia apareados y sólo dos desapareados, por lo tanto, uno de esos dos electrones apareados promociona a un orbital vacío 3p. Para que los enlaces con los cloros sean iguales se produce una hibridación del orbital 3s con los tres 3p, dando lugar a cuatro orbitales híbridos sp^3 semiocupados que serán los que formarán enlace con los cloros. La hibridación del Si será, por tanto, **sp^3** . **(0,5 puntos)**

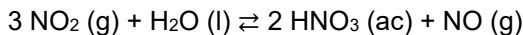


c) El enlace de hidrógeno se produce entre moléculas polares que poseen un átomo de hidrógeno

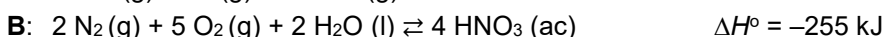
unido a un átomo pequeño muy electronegativo (N, O, F). **(0,25 puntos)**

El SiCl_4 no puede formar enlaces de hidrógeno porque no posee ningún H en su estructura, y el AsH_3 tampoco puede formarlos porque el As no cumple los requisitos de ser un átomo pequeño muy electronegativo. **(0,25 puntos)**

7. **(2 puntos)** Una de las etapas de la fabricación industrial de ácido nítrico consiste en la siguiente reacción entre dióxido de nitrógeno y agua:



- a) Calcule la entalpía de la reacción anterior a partir de los siguientes datos e indique si es una reacción endotérmica o exotérmica: *(1 punto)*

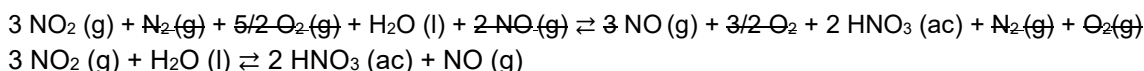
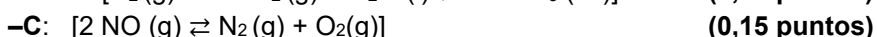
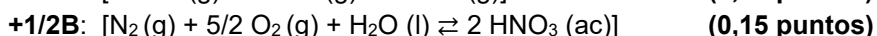
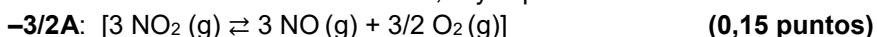


- b) ¿Cuánto calor se pondrá en juego si se quieren obtener 5 kg de ácido nítrico? ¿Qué volumen de NO, medido a 298 K y 1 atm, se obtendrá junto a ese ácido nítrico? *(1 punto)*

Datos: $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Masas atómicas: H = 1; N = 14; O = 16.

RESPUESTA

- a) La combinación de las reacciones A, B y C para obtener la reacción buscada:



Por lo tanto:

$$\Delta H_r^\circ = -3/2 \Delta H_A^\circ + 1/2 \Delta H_B^\circ - \Delta H_C^\circ$$

$$\Delta H_r^\circ = -3/2 (-173) + 1/2 (-255) - (181) = 259,5 - 127,5 - 181 = -49 \text{ kJ} \quad \textbf{(0,35 puntos)}$$

Como $\Delta H_r^\circ < 0$, la reacción es exotérmica. **(0,2 puntos)**

Nota: No es necesario que escriban todas las reacciones, si no lo hacen y el cálculo de la entalpía de la reacción es correcto, se puntuará con 0,8 puntos.

- b) Cálculo de los moles de ácido nítrico:

$$5000 \text{ g} / 63 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 79,37 \text{ mol de HNO}_3 \quad \textbf{(0,15 puntos)}$$

Cálculo del calor intercambiado:

$$79,37 \text{ mol de HNO}_3 \times \frac{-49 \text{ kJ}}{2 \text{ mol de HNO}_3} = -1944,56 \text{ kJ se liberan} \quad \textbf{(0,35 puntos)}$$

Cálculo de moles de NO que se forman:

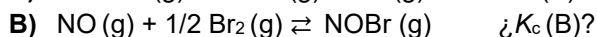
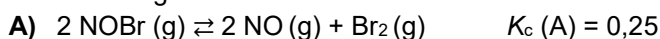
$$79,37 \text{ mol de HNO}_3 \times \frac{1 \text{ mol de NO}}{2 \text{ mol de HNO}_3} = 39,7 \text{ mol de NO se forman} \quad \textbf{(0,25 puntos)}$$

Cálculo del volumen de NO:

$$PV = nRT \Rightarrow 1 \cdot V = 39,7 \cdot 0,082 \cdot 298 \Rightarrow V = 970 \text{ L de NO} \quad \textbf{(0,25 puntos)}$$

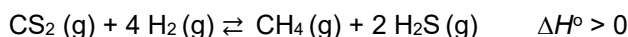
8. **(2 puntos)**

- a) Considere las siguientes reacciones:



Indique las expresiones de K_c de ambos procesos. Teniendo en cuenta el valor de K_c para la reacción A, calcule el valor de K_c para la reacción B. *(1 punto)*

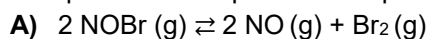
- b) Justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones sobre este proceso:



- i) El valor de K_c es igual al valor de K_p . (0,5 puntos)
 ii) Un aumento de la temperatura de reacción mejorará la producción de metano. (0,5 puntos)

RESPUESTA

a) La expresión de K_c para cada equilibrio es:



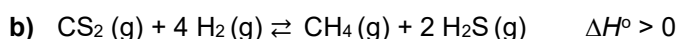
$$K_c(\text{A}) = \frac{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{Br}_2]}{[\text{NOBr}]^2} \quad (0,3 \text{ puntos})$$



$$K_c(\text{B}) = \frac{[\text{NOBr}]}{[\text{NO}] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}} \quad (0,3 \text{ puntos})$$

Se puede observar que ambas reacciones (y ambas K_c) son una la inversa de la otra, y que además los coeficientes de B son la mitad que los de A. Por lo tanto, se obtiene la igualdad:

$$K_c(\text{B}) = \frac{1}{(K_c(\text{A}))^{1/2}} = \frac{1}{\sqrt{K_c(\text{A})}} = \frac{1}{\sqrt{0,25}} = 2 \quad (0,4 \text{ puntos})$$



i) **Falsa.** La expresión que relaciona las dos constantes es:

$$K_p = K_c (\text{RT})^{\Delta n} \quad (0,25 \text{ puntos})$$

$$\text{Como } \Delta n = 3 - 5 = -2 \quad K_p = K_c (\text{RT})^{-2} \Rightarrow K_p \neq K_c \quad (0,25 \text{ puntos})$$

ii) **Verdadera.**

Principio de Le Chatelier. Si se aumenta la temperatura de un sistema en equilibrio, éste compensará este efecto desplazándose en el sentido en el que absorba el calor. (0,2 puntos)

Aplicación: Como la reacción es endotérmica ($\Delta H > 0$), el equilibrio se desplazará hacia la derecha (\rightarrow), hacia la formación de los productos, por lo que se obtendrá más CH_4 . (0,3 puntos)

9. (2 puntos)

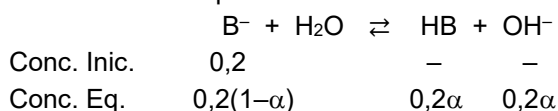
a) Se prepara una disolución acuosa 0,2 M de una base (B^-) cuyo pH es 11,38. Plantee el equilibrio ácido-base y calcule la K_b de dicha base y su grado de disociación. (1,1 puntos)

b) Se quiere neutralizar con KOH el HCl presente en 10 mL de una disolución de HCl comercial que tiene una riqueza en masa del 35% y una densidad de 1,2 g/mL. Disponemos de 5 g de KOH ¿serán suficientes para llevar a cabo esa neutralización? (0,9 puntos)

Masas atómicas: K = 39; Cl = 35,5; O = 16; H = 1.

RESPUESTA

a) Planteamiento del equilibrio. (0,3 puntos)



Cálculo de la $[\text{OH}^-]$:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pOH} = 14 - 11,38 = 2,62$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \Rightarrow 2,62 = -\log [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad (0,3 \text{ puntos})$$

Cálculo grado de disociación:

$$[\text{OH}^-] = 2,4 \cdot 10^{-3} = 0,2\alpha \Rightarrow \alpha = 0,012 \text{ o } 1,2\% \quad (0,2 \text{ puntos})$$

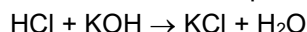
Cálculo de K_b :

$$K_b = \frac{[\text{HB}][\text{OH}^-]}{[\text{B}^-]} = \frac{(0,2\alpha)^2}{0,2(1-\alpha)} = \frac{(2,4 \times 10^{-3})^2}{0,2(1-0,012)} = 2,9 \times 10^{-5} \quad (0,3 \text{ puntos})$$

b) Cálculo de los moles de HCl: (0,5 puntos)

$$10 \text{ mL disolución} \times \frac{1,2 \text{ g disolución}}{1 \text{ mL disolución}} \times \frac{35 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \times \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 0,115 \text{ mol de HCl}$$

Moles de KOH necesarios para la neutralización: (0,15 puntos)



1 mol de HCl reacciona con 1 mol de KOH, por lo que se necesitarán 0,115 moles de KOH para neutralizar el HCl.

Gramos de KOH necesarios:

$$0,115 \text{ mol KOH} \times 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 6,44 \text{ g de KOH} \quad (0,15 \text{ puntos})$$

No tendremos suficiente KOH para llevar a cabo la neutralización. (0,1 puntos)

10. (2 puntos) Considere la siguiente tabla de especies ácidas y básicas:

Ácido	Base	K_a	K_b
	NH_3		$1,8 \cdot 10^{-5}$
CH_3COOH		$1,8 \cdot 10^{-5}$	
	NO_2^-		$2,6 \cdot 10^{-11}$
HCO_3^-		$4,7 \cdot 10^{-11}$	

- Complete las casillas en blanco de la tabla incorporando la fórmula del ácido o de la base conjugada y K_a o K_b , según corresponda. Justifique las respuestas. (1 punto)
- Ordene los ácidos recogidos en la tabla de mayor a menor fortaleza. Razone la respuesta. (0,5 puntos)
- Se neutraliza completamente una disolución de NH_3 con otra de HCl. Justifique el pH (ácido, básico o neutro) de la disolución neutralizada. (0,5 puntos)

RESPUESTA

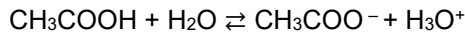
a) La tabla completa queda:

Ácido	Base	K_a	K_b
NH_4^+	NH_3	$5,6 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
CH_3COOH	CH_3COO^-	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$
HNO_2	NO_2^-	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-11}$
HCO_3^-	CO_3^{2-}	$4,7 \cdot 10^{-11}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$

Cada fila son **0,25 puntos** siempre que haya alguna justificación como las que siguen (con o sin ecuación química):

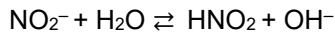
- El NH_3 (base) captará un protón y se transformará en su ácido conjugado que es el NH_4^+ .
 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
 $K_a = K_w / K_b \Rightarrow K_a = 10^{-14} / 1,8 \cdot 10^{-5} = 5,6 \cdot 10^{-10}$

- El CH_3COOH (ácido) cederá un protón y se transformará en su base conjugada que es el CH_3COO^- .



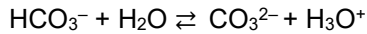
$$K_b = K_w / K_a \Rightarrow K_b = 10^{-14} / 1,8 \cdot 10^{-5} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

- El NO_2^- (base) captará un protón y se transformará en su ácido conjugado que es el HNO_2 .



$$K_a = K_w / K_b \Rightarrow K_a = 10^{-14} / 2,6 \cdot 10^{-11} = 3,8 \cdot 10^{-4}$$

- El HCO_3^- (ácido en este caso) cederá un protón y se transformará en su base conjugada que es el CO_3^{2-} .

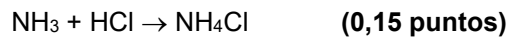


$$K_b = K_w / K_a \Rightarrow K_b = 10^{-14} / 4,7 \cdot 10^{-11} = 2,1 \cdot 10^{-4}$$

- b)** Cuanto mayor sea la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en una disolución, mayor será la acidez y, por lo tanto, mayor será la fortaleza del ácido disuelto (considerando la misma concentración de los ácidos de partida). La $[\text{H}_3\text{O}^+]$ es mayor cuanto mayor es la constante de acidez (K_a), ya que más desplazado estará el equilibrio hacia la formación de H_3O^+ . Así se concluye que el ácido más fuerte será aquel que tenga una K_a más alta. **(0,25 puntos)**



- c)** La reacción de neutralización:



$\text{NH}_4\text{Cl} \Rightarrow$ La sal se disocia en sus iones: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

El anión Cl^- procede de un ácido fuerte y no se hidroliza. Sin embargo, el catión NH_4^+ es el ácido conjugado del NH_3 (base débil) y se hidroliza ($\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$) dando un pH ácido a la disolución neutralizada. **(0,35 puntos)**

PUNTUACIÓN QUE SE OTORGARÁ A ESTE EJERCICIO: (véanse las distintas partes del examen)

Responda a 5 preguntas cualesquiera de entre las 10 propuestas. La calificación máxima de cada pregunta es de 2 puntos.

- (2 puntos)** Teniendo en cuenta los siguientes potenciales estándar de reducción: $\varepsilon^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76$ V; $\varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34$ V; $\varepsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80$ V; $\varepsilon^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44$ V; $\varepsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0$ V.

 - Justifique qué metales (cinc, cobre, plata y hierro) se disolverán al añadirlos a una disolución de ácido clorhídrico. (1 punto)
 - Ordene, justificando la respuesta, los iones de los metales anteriores (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Fe^{2+}) de más a menos oxidantes. (0,5 puntos)
 - Si se construye una pila con un electrodo de hierro y otro electrodo de cinc, considerando cada electrodo como una lámina de dicho metal sumergida en una disolución de sus correspondientes iones, ¿cuál se comportará como ánodo y cuál como cátodo? Razone la respuesta. (0,5 puntos)
- (2 puntos)** El yodo molecular (diyodo) se puede obtener industrialmente por reacción de yodato de potasio con dióxido de azufre gas en presencia de agua, produciéndose además sulfato de potasio y ácido sulfúrico.

 - Escriba y ajuste la ecuación iónica por el método del ion-electrón y escriba la ecuación molecular completa. Indique el agente oxidante y el reductor. (1,25 puntos)
 - Calcule los litros de dióxido de azufre que habría que utilizar, medidos a 1 atmósfera de presión y 25 °C, para obtener 1 kg de yodo. (0,75 puntos)

Masa atómica: I = 127. R = 0,082 atm L mol⁻¹ K⁻¹.
- (2 puntos)** A 25 °C el producto de solubilidad del PbI_2 es $7,1 \times 10^{-9}$.

 - Escriba el equilibrio de solubilidad del PbI_2 y la expresión de su producto de solubilidad. (0,4 puntos)
 - Calcule la solubilidad de la sal expresada en g/mL y las concentraciones molares de los iones yoduro y plomo en una disolución saturada. (0,8 puntos)
 - Si se mezclan 60 mL de una disolución 2×10^{-4} M de NaI con 40 mL de una disolución 3×10^{-3} M de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, considerando los volúmenes aditivos, ¿se formará precipitado? (0,8 puntos)

Masas atómicas: Pb = 207; I = 127.
- (2 puntos)**

 - Dibuje el ciclo de Born-Haber para la formación del KI (s). (1,4 puntos)
 - Calcule la 1ª energía de ionización del K (g). (0,6 puntos)

Datos: Entalpía estándar de formación del KI (s): $\Delta H_f^\circ = -328$ kJ·mol⁻¹
Entalpía de sublimación del K (s): $\Delta H_{\text{sub}}(\text{K}) = 89$ kJ·mol⁻¹
Entalpía de sublimación del I₂ (s): $\Delta H_{\text{sub}}(\text{I}_2) = 62$ kJ·mol⁻¹
Afinidad electrónica del I (g): $\text{AE} = -307$ kJ·mol⁻¹
Entalpía de disociación del I₂ (g): $\Delta H_{\text{disoc}} = 151$ kJ·mol⁻¹
Energía de red del KI (s): $\Delta H_{\text{red}} = -633$ kJ·mol⁻¹
- (2 puntos)**

 - El elemento químico A se localiza en la tabla periódica en el grupo 16 y en el periodo 4.
 - Escriba su configuración electrónica en su estado fundamental. ¿Cuál es su número atómico? (0,5 puntos)
 - Justifique si el elemento A tenderá a formar cationes o aniones. ¿Cuál de los dos, el elemento A o su ion, tendrá mayor radio atómico? Razone la respuesta. (0,5 puntos)
 - Indique si son posibles para un electrón de un átomo los siguientes grupos de números cuánticos (n , l , m_l , m_s), y en los que sean posibles identifique el orbital al que pertenecen: (1 punto)
 - (3, 3, -3, -1/2) ii) (4, 3, 0, +1/2) iii) (3, 2, -2, +1/2) iv) (2, 0, -1, -1/2) v) (0, 0, 0, +1/2)

6. **(2 puntos)** Tenemos una disolución 0,2 M de ácido nitroso (HNO_2) y se sabe que dicho ácido está disociado en un 4,6%.
- Calcule la constante de acidez (K_a) de dicho ácido y la constante de su base conjugada (K_b). (1 punto)
 - Calcule el pOH de la disolución de ácido nitroso. (0,4 puntos)
 - Se añaden a la disolución de ácido nitroso varios gramos de un ácido fuerte puro, de forma que al medir el pH ahora es 1,6. Considerando que el volumen no ha variado, ¿cuál será el nuevo grado de disociación de la disolución de ácido nitroso? (0,6 puntos)
7. **(2 puntos)**
- Se disuelven 0,5 g de NaOH y 0,4 g de KOH en agua. ¿Cuántos mililitros de una disolución de HCl comercial al 36% en masa y una densidad de 1,18 g/mL se necesitarían para neutralizar la disolución de los hidróxidos? (1 punto)
Masas atómicas: Na = 23; K = 39; O = 16; H = 1; Cl = 35,5.
 - Si se desea preparar una disolución acuosa ácida, ¿cuál de las siguientes sales utilizaría?
KCl NaClO₂ KNO₃ NH₄NO₃ NaF
Justifique la respuesta e indique por qué descartaría el resto de las sales. (1 punto)
Datos: $K_a(\text{HClO}_2) = 1,1 \cdot 10^{-2}$; $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,6 \cdot 10^{-10}$; $K_a(\text{HF}) = 6,4 \cdot 10^{-4}$
8. **(2 puntos)**
- El hierro en estado sólido puede obtenerse por reacción de óxido de hierro(III) sólido con monóxido de carbono gas. Además, en la reacción también se obtiene dióxido de carbono gaseoso. Escriba y ajuste la ecuación de la reacción y calcule la entalpía molar estándar de la misma. (1 punto)
Datos: ΔH_f° (kJ·mol⁻¹): óxido de hierro(III) (s) = - 822,5; CO (g) = - 110,6; CO₂ (g) = - 393,5.
 - Al disolver yoduro de sodio en agua, la mezcla se enfría espontáneamente. Indique, razonadamente, cuáles serán los signos de la variación de entalpía, de la variación de entropía y de la variación de la energía libre de Gibbs. ¿Qué término será mayor ΔH o $T\Delta S$? (1 punto)
9. **(2 puntos)** El cloruro de nitrosilo, NOCl, se puede obtener por reacción de tetraóxido de dinitrógeno con dicloro en fase gas según el siguiente equilibrio:
- $$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NOCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H^\circ = 95,5 \text{ kJ}$$
- Indique, razonadamente, 4 formas de aumentar el rendimiento de cloruro de nitrosilo en este proceso sin tener que añadir más cantidad de reactivos.
10. **(2 puntos)** El carbono reacciona con el dióxido de carbono a 1200 K para dar monóxido de carbono, estableciéndose el siguiente equilibrio:
- $$\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$$
- En un matraz de 2 L se introducen 11 g de C y 20 g de CO₂, y se calientan a 1200 K. Una vez alcanzado el equilibrio, se analiza la mezcla y se encuentra que el número total de moles gaseosos presentes es de 0,7.
- Calcule los gramos de CO que se han producido y los gramos de carbono que quedarán sin reaccionar. (1 punto)
 - ¿Cuál es el valor del grado de disociación del carbono? (0,3 puntos)
 - Calcule el valor de K_c y de K_p para este equilibrio. (0,7 puntos)
Masas atómicas: C = 12; O = 16. R = 0,082 atm L mol⁻¹ K⁻¹

CRITERIOS ESPECÍFICOS DE CORRECCIÓN

- Las puntuaciones máximas figuran en los apartados de cada pregunta y sólo se podrán alcanzar cuando la solución sea correcta y el resultado esté convenientemente razonado.
 - En los problemas donde haya que resolver varios apartados en los que la solución numérica obtenida en uno de ellos sea imprescindible para resolver el siguiente, se puntuará éste independientemente del resultado anterior, salvo que el resultado sea incoherente.
 - En caso de error algebraico sólo se penalizará gravemente una solución incorrecta cuando sea incoherente; si la solución es coherente, el error se penalizará con 0,25 puntos como máximo.
 - Se exigirá que los resultados de los distintos ejercicios sean obtenidos paso a paso y que estén debidamente razonados.
 - Los errores de formulación se podrán penalizar con hasta 0,25 puntos por fórmula, pero en ningún caso se podrá obtener una puntuación negativa.
1. **(2 puntos)** Teniendo en cuenta los siguientes potenciales estándar de reducción: $\varepsilon^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$.
- Justifique qué metales (cinc, cobre, plata y hierro) se disolverán al añadirlos a una disolución de ácido clorhídrico. (1 punto)
 - Ordene, justificando la respuesta, los iones de los metales anteriores (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Fe^{2+}) de más a menos oxidantes. (0,5 puntos)
 - Si se construye una pila con un electrodo de hierro y otro electrodo de cinc, considerando cada electrodo como una lámina de dicho metal sumergida en una disolución de sus correspondientes iones, ¿cuál se comportará como ánodo y cuál como cátodo? Razone la respuesta. (0,5 puntos)

RESPUESTA

- a) Para que haya una reacción espontánea se tiene que cumplir que ΔG° sea menor que 0, y como $\Delta G^\circ = -nF\Delta\varepsilon^\circ$, $\Delta\varepsilon^\circ > 0$, es decir, $\varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) > 0$.
Como tenemos una disolución de H^+ , si hay reacción, los H^+ se reducirán dando H_2 , así:
 $\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) = \varepsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varepsilon^\circ(\text{M}^+ \text{ o } \text{M}^{2+}/\text{M}) > 0$ **(0,25 puntos)**
Para que la reacción sea espontánea, los metales que se disolverán serán aquellos que tengan un potencial estándar de reducción negativo. **(0,5 puntos)**
En este caso, se disolverá el Zn y el Fe, pero no se disolverá ni el Cu ni la Ag. **(0,25 puntos)**

Nota: No se pide calcular $\Delta\varepsilon^\circ$ en cada caso, pero si lo hacen, la puntuación se podría distribuir en **0,25 puntos** por cada metal con su explicación.

$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varepsilon^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,0 - (-0,76) = +0,76 \text{ V} > 0$	El Zn sí se disolverá.
$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,0 - (+0,34) = -0,34 \text{ V} < 0$	El Cu no se disolverá.
$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varepsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,0 - (+0,80) = -0,80 \text{ V} < 0$	La Ag no se disolverá.
$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varepsilon^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0,0 - (-0,44) = +0,44 \text{ V} > 0$	El Fe sí se disolverá.

- b) El ion más oxidante será aquel que mayor tendencia tenga a reducirse, por lo tanto, será aquel que tenga un mayor potencial de reducción. **(0,25 puntos)**
Los iones ordenados de mayor a menor poder oxidante:
 $\text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ **(0,25 puntos)**
- c) Para que la pila funcione:
 $\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) = \varepsilon^\circ(\text{cátodo}) - \varepsilon^\circ(\text{ánodo}) > 0$

Para que esto se cumpla, la combinación es:

$$\Delta \varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - \varepsilon^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,44 - (-0,76) = +0,32 \text{ V} \quad (0,25 \text{ puntos})$$

El electrodo de hierro se comportará como cátodo y el de cinc se comportará como ánodo.

(0,25 puntos)

2. (2 puntos) El yodo molecular (diyodo) se puede obtener industrialmente por reacción de yodato de potasio con dióxido de azufre gas en presencia de agua, produciéndose además sulfato de potasio y ácido sulfúrico.

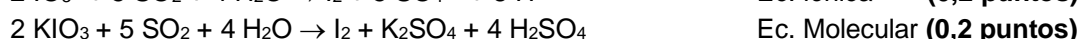
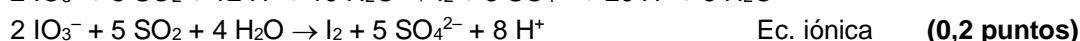
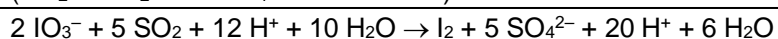
a) Escriba y ajuste la ecuación iónica por el método del ion-electrón y escriba la ecuación molecular completa. Indique el agente oxidante y el reductor. (1,25 puntos)

b) Calcule los litros de dióxido de azufre que habría que utilizar, medidos a 1 atmósfera de presión y 25 °C, para obtener 1 kg de yodo. (0,75 puntos)

Masa atómica: I = 127. R = 0,082 atm L mol⁻¹ K⁻¹

RESPUESTA

a) $\text{KIO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (0,25 puntos)



El SO₂ pierde electrones, se oxida, por tanto, es el agente reductor. (0,1 puntos)

El IO₃⁻ gana electrones, se reduce, por tanto, es el agente oxidante. (0,1 puntos)

b) Cálculo de los moles de I₂:

$$n = 1000 \text{ g} / 254 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3,94 \text{ mol I}_2 \quad (0,15 \text{ puntos})$$

Cálculo de los moles de SO₂:

$$3,94 \text{ mol I}_2 \times \frac{5 \text{ mol SO}_2}{1 \text{ mol I}_2} = 19,7 \text{ mol SO}_2 \quad (0,35 \text{ puntos})$$

Cálculo del volumen de SO₂:

$$\text{PV} = nRT \Rightarrow 1 \cdot V = 19,7 \cdot 0,082 \cdot 298,15 \Rightarrow V = 481,6 \text{ L de SO}_2 \quad (0,25 \text{ puntos})$$

3. (2 puntos) A 25 °C el producto de solubilidad del PbI₂ es 7,1x10⁻⁹.

a) Escriba el equilibrio de solubilidad del PbI₂ y la expresión de su producto de solubilidad. (0,4 puntos)

b) Calcule la solubilidad de la sal expresada en g/mL y las concentraciones molares de los iones yoduro y plomo en una disolución saturada. (0,8 puntos)

c) Si se mezclan 60 mL de una disolución 2x10⁻⁴ M de NaI con 40 mL de una disolución 3x10⁻³ M de Pb(NO₃)₂, considerando los volúmenes aditivos, ¿se formará precipitado? (0,8 puntos)

Masas atómicas: Pb = 207; I = 127.

RESPUESTA

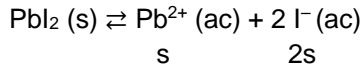
a) Equilibrio de solubilidad:



Expresión de su K_{ps}:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2 \quad (0,2 \text{ puntos})$$

b) Cálculo de la solubilidad molar del PbI_2 :



$$K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2 \Rightarrow K_{\text{ps}} = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 = 7,1 \times 10^{-9}$$

$$s = 1,21 \times 10^{-3} \text{ M} \quad (0,3 \text{ puntos})$$

Cálculo de la solubilidad en g/mL:

$$\frac{1,21 \times 10^{-3} \text{ mol PbI}_2}{1 \text{ L disolución}} \times \frac{461 \text{ g PbI}_2}{1 \text{ mol PbI}_2} \times \frac{1 \text{ L disolución}}{1000 \text{ mL disolución}} = 5,6 \times 10^{-4} \text{ g/mL} \quad (0,3 \text{ puntos})$$

Cálculo de las concentraciones molares de los iones:

$$[\text{Pb}^{2+}] = s = 1,21 \times 10^{-3} \text{ M} \quad (0,2 \text{ puntos})$$

$$[\text{I}^-] = 2s = 2,42 \times 10^{-3} \text{ M}$$

c) $[\text{NaI}] = [\text{I}^-] \Rightarrow 2 \times 10^{-4} \text{ M y } 0,06 \text{ L}$ $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = [\text{Pb}^{2+}] \Rightarrow 3 \times 10^{-3} \text{ M y } 0,04 \text{ L}$ $V_{\text{Total}} = 0,1 \text{ L}$

Nuevas concentraciones:

$$[\text{I}^-] = 0,06 \text{ L} \cdot 2 \times 10^{-4} \text{ M} / 0,1 \text{ L} = 1,2 \times 10^{-4} \text{ M} \quad (0,2 \text{ puntos})$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0,04 \text{ L} \cdot 3 \times 10^{-3} \text{ M} / 0,1 \text{ L} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ M} \quad (0,2 \text{ puntos})$$

$$[\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2 = 1,2 \times 10^{-3} \cdot (1,2 \times 10^{-4})^2 = 1,73 \times 10^{-11} < K_{\text{ps}} \Rightarrow \text{No se formará precipitado de PbI}_2 \quad (0,4 \text{ puntos})$$

4. (2 puntos)

a) Dibuje el ciclo de Born-Haber para la formación del KI (s). (1,4 puntos)

b) Calcule la 1ª energía de ionización del K (g). (0,6 puntos)

Datos: Entalpía estándar de formación del KI (s): $\Delta H_f^\circ = -328 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Entalpía de sublimación del K (s): $\Delta H_{\text{sub}} (\text{K}) = 89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Entalpía de sublimación del I_2 (s): $\Delta H_{\text{sub}} (\text{I}_2) = 62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

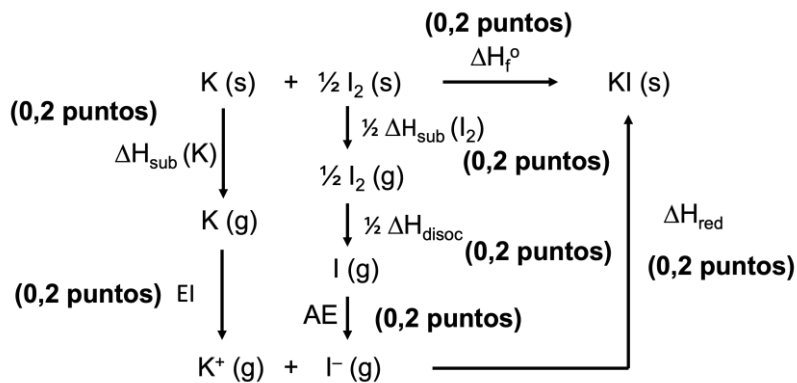
Afinidad electrónica del I (g): $\text{AE} = -307 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Entalpía de disociación del I_2 (g): $\Delta H_{\text{disoc}} = 151 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Energía de red del KI (s): $\Delta H_{\text{red}} = -633 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

RESPUESTA

a) Ciclo de Born-Haber:



Nota: Cualquier otra representación del ciclo en el que las reacciones estén colocadas de distinta forma, pero donde se hayan aplicado correctamente las diferentes energías, podrá obtener la puntuación completa de 1,4 puntos en este apartado.

b) $\Delta H_f^\circ = \Delta H_{\text{sub}}(\text{K}) + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{sub}}(\text{I}_2) + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{disoc}} + \text{EI} + \text{AE} + \Delta H_{\text{red}}$ **(0,3 puntos)**

Así, la energía de ionización del K (g) se calcularía:

$$\text{EI} = \Delta H_f^\circ - \Delta H_{\text{sub}}(\text{K}) - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{sub}}(\text{I}_2) - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{disoc}} - \text{AE} - \Delta H_{\text{red}}$$

$$\text{EI} = -328 - 89 - 31 - 75,5 + 307 + 633 = 416,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
 (0,3 puntos)

5. **(2 puntos)**

- a) El elemento químico A se localiza en la tabla periódica en el grupo 16 y en el periodo 4.
- Escriba su configuración electrónica en su estado fundamental. ¿Cuál es su número atómico? *(0,5 puntos)*
 - Justifique si el elemento A tenderá a formar cationes o aniones. ¿Cuál de los dos, el elemento A o su ion, tendrá mayor radio atómico? Razone la respuesta. *(0,5 puntos)*
- b) Indique si son posibles para un electrón de un átomo los siguientes grupos de números cuánticos (n, l, m_l, m_s), y en los que sean posibles identifique el tipo de orbital al que pertenecen: *(1 punto)*
- i) (3, 3, -3, -1/2) ii) (4, 3, 0, +1/2) iii) (3, 2, -2, +1/2) iv) (2, 0, -1, -1/2) v) (0, 0, 0, +1/2)

RESPUESTA

- a) i) Por pertenecer al grupo 16 tendrá una configuración electrónica de su última capa $ns^2 np^4$, como pertenece al periodo 4, $n = 4$. Así su configuración electrónica en el estado fundamental:
- $$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$$
- (0,3 puntos)**

Su número atómico coincide con el número de electrones en un átomo neutro:

$$Z = 34$$

(0,2 puntos)

- ii) Le faltan dos electrones para adquirir la configuración estable de gas noble ($ns^2 np^6$), por lo tanto, tendrá tendencia a formar un anión, A^{2-} . **(0,25 puntos)**

Al formar el anión A^{2-} se añaden dos electrones más en su última capa, pero el número de protones en el núcleo no cambia, por lo que los electrones estarán menos atraídos y, por lo tanto, el radio del anión será mayor que el del átomo neutro A. **(0,25 puntos)**

- b) Los valores que pueden tomar los números cuánticos de un electrón son:
 $n = 1, 2, 3, \dots$ $l = 0, 1, 2, \dots (n-1)$ $m_l = -l, \dots, 0, \dots +l$ $m_s = +1/2$ o $-1/2$

El número cuántico l es el que informa del tipo de orbital:

$$l = 0 \Rightarrow \text{Orbital s} \qquad l = 1 \Rightarrow \text{Orbital p} \qquad l = 2 \Rightarrow \text{Orbital d} \dots$$

- i) (3, 3, -3, -1/2) \Rightarrow No es posible, ya que cuando $n = 3$, l sólo puede valer 0, 1 o 2. **(0,2 puntos)**
- ii) (4, 3, 0, +1/2) \Rightarrow Sí es posible. Corresponden a un electrón en un orbital f (4f). **(0,2 puntos)**
- iii) (3, 2, -2, +1/2) \Rightarrow Sí es posible. Corresponden a un electrón en un orbital d (3d). **(0,2 puntos)**
- iv) (2, 0, -1, -1/2) \Rightarrow No es posible, ya que cuando $l = 0$, m_l sólo puede valer 0. **(0,2 puntos)**
- v) (0, 0, 0, +1/2) \Rightarrow No es posible, ya que el número cuántico n no puede valer 0. **(0,2 puntos)**

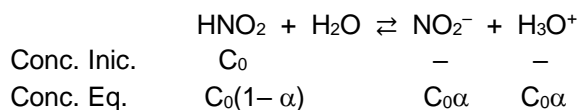
Nota: La explicación puede ser general o particular para cada conjunto de números cuánticos, pero la respuesta no será correcta sin ninguna explicación.

6. **(2 puntos)** Tenemos una disolución 0,2 M de ácido nitroso (HNO_2) y se sabe que dicho ácido está disociado en un 4,6%.

- a) Calcule la constante de acidez (K_a) de dicho ácido y la constante de su base conjugada (K_b). *(1 punto)*
- b) Calcule el pOH de la disolución de ácido nitroso. *(0,4 puntos)*
- c) Se añaden a la disolución de ácido nitroso varios gramos de un ácido fuerte puro, de forma que al medir el pH ahora es 1,6. Considerando que el volumen no ha variado, ¿cuál será el nuevo grado de disociación de la disolución de ácido nitroso? *(0,6 puntos)*

RESPUESTA

- a) Planteamiento del equilibrio: **(0,3 puntos)**



Como $\alpha = 0,046$, se puede hacer el cálculo de K_a : **(0,4 puntos)**

$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{(C_0\alpha)^2}{C_0(1-\alpha)} = \frac{(0,2 \cdot 0,046)^2}{0,2(1-0,046)} = 4,4 \times 10^{-4}$$

Cálculo de K_b : **(0,3 puntos)**

$$K_b = K_w / K_a \Rightarrow K_b = 10^{-14} / (4,4 \times 10^{-4}) = 2,26 \times 10^{-11}$$

- b) Cálculo del pOH.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_0\alpha = 0,2 \cdot 0,046 = 9,2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{pH} = -\log (9,2 \times 10^{-3}) = 2,04 \quad \text{(0,2 puntos)}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pOH} = 14 - 2,04 = 11,96 \quad \text{(0,2 puntos)}$$

- c) Cálculo de la nueva concentración de H_3O^+ : **(0,2 puntos)**

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow 1,6 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,025 \text{ M}$$

Cálculo del nuevo grado de disociación: **(0,4 puntos)**

$$K_a = 4,4 \times 10^{-4} = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{(C_0\alpha)[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_0(1-\alpha)} = \frac{(0,2\alpha) \cdot 0,025}{0,2(1-\alpha)} \Rightarrow \alpha = 0,0173 \text{ o } 1,73\%$$

7. (2 puntos)

- a) Se disuelven 0,5 g de NaOH y 0,4 g de KOH en agua. ¿Cuántos mililitros de una disolución de HCl comercial al 36% en masa y una densidad de 1,18 g/mL se necesitarían para neutralizar la disolución de los hidróxidos? (1 punto)

Masas atómicas: Na = 23; K = 39; O = 16; H = 1; Cl = 35,5.

- b) Si se desea preparar una disolución acuosa ácida, ¿cuál de las siguientes sales utilizaría?:

KCl NaClO₂ KNO₃ NH₄NO₃ NaF

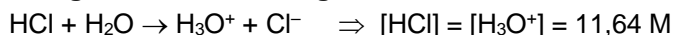
Justifique la respuesta e indique por qué descartaría el resto de las sales. (1 punto)

Datos: $K_a(\text{HClO}_2) = 1,1 \cdot 10^{-2}$; $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,6 \cdot 10^{-10}$; $K_a(\text{HF}) = 6,4 \cdot 10^{-4}$

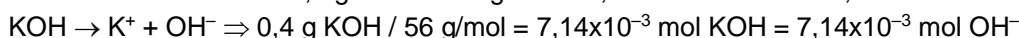
RESPUESTA

- a) Cálculo de la concentración de HCl comercial: **(0,5 puntos)**

$$\frac{36 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \times \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} \times \frac{1,18 \text{ g disolución}}{1 \text{ mL disolución}} \times \frac{1000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 11,64 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

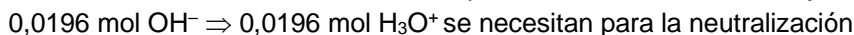


Cálculo de los moles de OH⁻ en la disolución: **(0,3 puntos)**



$$0,0125 + 7,14 \times 10^{-3} = 0,0196 \text{ mol totales de OH}^-$$

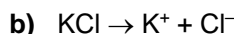
Cálculo del volumen de HCl necesario para neutralizar los OH⁻: **(0,2 puntos)**



$$0,0196 \text{ mol H}_3\text{O}^+ / 11,64 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1,68 \times 10^{-3} \text{ L} \Rightarrow 1,7 \text{ mL de HCl comercial}$$

Alternativa: Se puede empezar calculando los moles de OH⁻ en la disolución **(0,3 puntos)** y después determinar los moles de H₃O⁺ que se necesitan para la neutralización, que son igual que los necesarios de HCl (0,0196 mol) **(0,1 puntos)**. Para terminar, habría que calcular los mililitros de la disolución de HCl comercial con los datos del enunciado **(0,6 puntos)**:

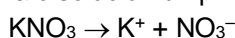
$$0,0196 \text{ mol HCl} \times \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \times \frac{100 \text{ g disolución}}{36 \text{ g HCl}} \times \frac{1 \text{ mL disolución}}{1,18 \text{ g disolución}} = 1,7 \text{ mL de HCl comercial}$$



El catión K⁺ procede de una base fuerte y no se hidroliza. El anión Cl⁻ procede de un ácido fuerte y no se hidroliza. La disolución tendrá un pH neutro (pH = 7). **(0,2 puntos)**



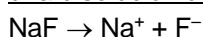
El catión Na⁺ procede de una base fuerte y no se hidroliza. Sin embargo, el anión ClO₂⁻ es la base conjugada del HClO₂ (ácido débil) y se hidroliza ($\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO}_2 + \text{OH}^-$), dándole a la disolución un pH básico (pH > 7). **(0,2 puntos)**



El catión K⁺ procede de una base fuerte y no se hidroliza. El NO₃⁻ procede de un ácido fuerte y no se hidroliza. La disolución tendrá un pH neutro (pH = 7). **(0,2 puntos)**



El anión NO₃⁻ procede de un ácido fuerte y no se hidroliza. Sin embargo, el catión NH₄⁺ es el ácido conjugado del NH₃ (base débil) y se hidroliza ($\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$) dándole a la disolución un pH ácido (pH < 7). El NH₄NO₃ sería la sal que se tendría que usar para preparar una disolución ácida. **(0,2 puntos)**



El catión Na⁺ procede de una base fuerte y no se hidroliza. Sin embargo, el anión F⁻ es la base conjugada del HF (ácido débil) y se hidroliza ($\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{OH}^-$), dándole a la disolución un pH básico (pH > 7). **(0,2 puntos)**

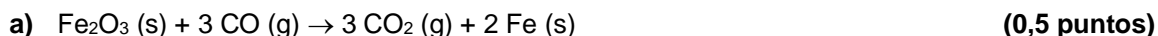
8. **(2 puntos)**

a) El hierro en estado sólido puede obtenerse por reacción de óxido de hierro(III) sólido con monóxido de carbono gas. Además, en la reacción también se obtiene dióxido de carbono gaseoso. Escriba y ajuste la ecuación de la reacción y calcule la entalpía molar estándar de la misma. (1 punto)

Datos: ΔH^o (kJ·mol⁻¹): óxido de hierro(III) (s) = - 822,5; CO (g) = - 110,6; CO₂ (g) = - 393,5.

b) Al disolver yoduro de sodio en agua, la mezcla se enfría espontáneamente. Indique, razonadamente, cuáles serán los signos de la variación de entalpía, de la variación de entropía y de la variación de la energía libre de Gibbs. ¿Qué término será mayor ΔH o TΔS? (1 punto)

RESPUESTA



Cálculo de la entalpía molar del proceso:

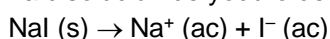
$$\Delta H_r^o = \sum \Delta H_f^o \text{ (productos)} - \sum \Delta H_f^o \text{ (reactivos)}$$

$$\Delta H_r^o = 3 \Delta H_f^o \text{ (CO}_2\text{)} + 2 \Delta H_f^o \text{ (Fe)} - \Delta H_f^o \text{ (Fe}_2\text{O}_3\text{)} - 3 \Delta H_f^o \text{ (CO)}$$

$$\Delta H_r^o = 3 \cdot (-393,5) + 0 - (-822,5) - 3 \cdot (-110,6)$$

$$\Delta H_r^o = -26,2 \text{ kJ/mol de Fe}_2\text{O}_3 \text{ (Si responden } -26,2 \text{ kJ también será correcto) (0,5 puntos)}$$

b) La disolución de yoduro de sodio en agua:



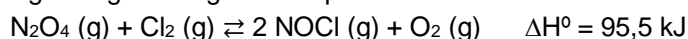
ΔH ⇒ Como se menciona que la mezcla se enfría al disolverse el NaI, el proceso será endotérmico, es decir, ΔH > 0. Signo positivo. **(0,25 puntos)**

$\Delta S \Rightarrow$ Al disolver en agua el yoduro de sodio, que es una sal iónica, ésta se separa en sus iones, lo que hace que aumente la entropía (el desorden), por lo tanto, aquí $\Delta S > 0$. Signo positivo. **(0,25 puntos)**

$\Delta G \Rightarrow$ En el enunciado se indica que el proceso se produce espontáneamente, por lo que el signo será negativo, $\Delta G < 0$. **(0,25 puntos)**

Teniendo en cuenta que $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ y que $\Delta G < 0$, y que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, se tiene que cumplir que $\Delta H < T\Delta S$, es decir, será mayor el término $T\Delta S$. **(0,25 puntos)**

9. **(2 puntos)** El cloruro de nitrosilo, NOCl, se puede obtener por reacción de tetraóxido de dinitrógeno con dicloro en fase gas según el siguiente equilibrio:



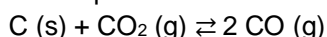
Indique, razonadamente, 4 formas de aumentar el rendimiento de cloruro de nitrosilo en este proceso sin tener que añadir más cantidad de reactivos.

RESPUESTA

Se puntuará con **0,5 puntos cada una** de las propuestas. Posibles respuestas correctas:

- Retirar el O_2 del medio de reacción: Según el principio de Le Chatelier, cuando disminuye la concentración de una de las sustancias que intervienen en el equilibrio, el sistema evoluciona desplazándose en el sentido de formación de esa sustancia. En este caso, al eliminar el O_2 el sistema evolucionará hacia la derecha (\rightarrow), para aumentar su formación.
- Retirar el NOCl del medio de reacción: Según el principio de Le Chatelier, cuando disminuye la concentración de una de las sustancias que intervienen en el equilibrio, el sistema evoluciona desplazándose en el sentido de formación de esa sustancia. En este caso, al eliminar el NOCl el sistema evolucionará hacia la derecha (\rightarrow), por lo que se obtendrá más NOCl.
- Aumentar la temperatura de la reacción: Según el principio de Le Chatelier, si se aumenta la temperatura del sistema en equilibrio, éste compensará este efecto desplazándose en el sentido en el que se absorba calor. Como la reacción es endotérmica ($\Delta H > 0$), el equilibrio se desplazará hacia la derecha (\rightarrow), hacia la formación de los productos.
- Disminuir la presión del sistema: Según el principio de Le Chatelier, cuando se disminuye la presión de un sistema en equilibrio, éste evolucionará para compensar el efecto desplazándose hacia donde haya un mayor número de moles gaseosos. Hay 3 moles de productos por 2 moles de reactivos, así que disminuir la presión desplazará el equilibrio hacia la derecha (\rightarrow), hacia la formación de NOCl.
- Aumentar el volumen del reactor: Aumentar el volumen (sin variación de la temperatura), es equivalente a disminuir la presión. La explicación sería la misma que en el punto anterior.

10. **(2 puntos)** El carbono reacciona con el dióxido de carbono a 1200 K para dar monóxido de carbono, estableciéndose el siguiente equilibrio:



En un matraz de 2 L se introducen 11 g de C y 20 g de CO_2 , y se calientan a 1200 K. Una vez alcanzado el equilibrio, se analiza la mezcla y se encuentra que el número total de moles gaseosos presentes es de 0,7.

- Calcule los gramos de CO que se han producido y los gramos de carbono que quedarán sin reaccionar. *(1 punto)*
- ¿Cuál es el valor del grado de disociación del carbono? *(0,3 puntos)*
- Calcule el valor de K_c y de K_p para este equilibrio. *(0,7 puntos)*

Masas atómicas: C = 12; O = 16. R = 0,082 atm L mol⁻¹ K⁻¹

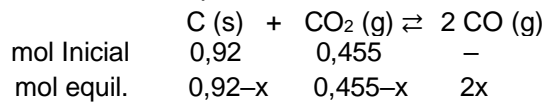
RESPUESTA

a) Cálculo de los moles iniciales: (0,2 puntos)

$$\text{C} \Rightarrow n = 11 \text{ g} / 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,92 \text{ mol de C}$$

$$\text{CO}_2 \Rightarrow n = 20 \text{ g} / 44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,455 \text{ mol de CO}_2$$

Planteamiento del equilibrio:



Planteamiento: (0,3 puntos)

$$\text{Moles totales gaseosos} = 0,455 - x + 2x = 0,455 + x = 0,7 \text{ mol} \Rightarrow x = 0,245 \text{ (0,2 puntos)}$$

Gramos de CO en el equilibrio:

(0,15 puntos)

$$n_{\text{CO}} = 2x = 2 \cdot 0,245 = 0,49 \text{ mol}$$

$$0,49 \text{ mol} \cdot 28 \text{ g/mol} = 13,72 \text{ g de CO}$$

Gramos de C sin reaccionar:

(0,15 puntos)

$$n_{\text{C}} = 0,92 - x = 0,675 \text{ mol de C quedan una vez se ha alcanzado el equilibrio}$$

$$0,675 \text{ mol} \cdot 12 \text{ g/mol} = 8,1 \text{ g de C}$$

b) Cálculo del grado de disociación.

(0,3 puntos)

$$\alpha = \frac{\text{moles disociados}}{\text{moles iniciales}} = \frac{0,245}{0,92} = 0,27 \text{ o } 27\%$$

c) Concentraciones en el equilibrio de cada especie:

$$[\text{CO}_2] = 0,21 \text{ mol} / 2 \text{ L} = 0,105 \text{ M} \text{ (0,05 puntos)}$$

$$[\text{CO}] = 0,49 \text{ mol} / 2 \text{ L} = 0,245 \text{ M} \text{ (0,05 puntos)}$$

Planteamiento y cálculo de K_c :

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{0,245^2}{0,105} = 0,57$$

(0,3 puntos)

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \Rightarrow \text{Como } \Delta n = 2 - 1 = 1 \quad K_p = 0,57 \cdot 0,082 \cdot 1200 = 56,25$$

(0,3 puntos)

PUNTUACIÓN QUE SE OTORGARÁ A ESTE EJERCICIO: (véanse las distintas partes del examen)

Responda a 5 preguntas cualesquiera de entre las 10 propuestas. La calificación máxima de cada pregunta es de 2 puntos.

- (2 puntos)** Cuando se hace reaccionar ácido nítrico con dicloro se obtiene ácido clórico, dióxido de nitrógeno y agua.

 - Escriba y ajuste la ecuación iónica por el método del ion-electrón y escriba la ecuación molecular completa. (1 punto)
 - Si al abrir la botella de ácido nítrico para hacer la reacción en el laboratorio, se nos cayera un anillo de oro dentro de la botella ¿se salvaría el anillo?, ¿y si el anillo fuera de plata? Razone las respuestas. (1 punto)

Datos: $\varepsilon^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = +1,50 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = +0,96 \text{ V}$
- (2 puntos)**

 - Justifique si en las siguientes reacciones la especie de cobre usada como reactivo se comporta como agente oxidante o como agente reductor, indicando su semirreacción:
 - $\text{Zn} + 2 \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}_2\text{SO}_4$ (0,5 puntos)
 - $\text{Cu} + 1/2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CuCl}$ (0,5 puntos)
 - $2 \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{CuO}$ (0,5 puntos)
 - Ordene las siguientes especies de menor a mayor número de oxidación del nitrógeno. Justifique la respuesta. (0,5 puntos)
 - NaNO_2
 - N_2O
 - Na_3N
 - NO
 - N_2
- (2 puntos)** Se ha determinado que para la reacción $\text{A}(\text{g}) + 2 \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g}) \rightarrow 2 \text{D}(\text{g}) + \text{E}(\text{g})$ la ecuación de velocidad es $v = k [\text{A}]^2 [\text{B}]$. Responda a las siguientes cuestiones razonando las respuestas:

 - Indique el orden parcial de los reactivos y el orden global de la reacción. (0,5 puntos)
 - ¿Cómo variará la velocidad de reacción si se duplica la concentración de A manteniendo constante la concentración de B? (0,5 puntos)
 - El reactivo C no aparece en la ecuación de velocidad, ¿se puede afirmar que no se consume durante la reacción? (0,5 puntos)
 - ¿Cómo afectará a la velocidad de reacción un aumento de volumen a temperatura constante? (0,5 puntos)
- (2 puntos)** Considere las siguientes moléculas: SCl_2 y BeCl_2 .

 - Represente y justifique sus estructuras de Lewis, indicando, en su caso, los pares de electrones no compartidos. (0,5 puntos)
 - Prediga sus geometrías moleculares según la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV). Razone si sus geometrías electrónicas coinciden con las moleculares. (1 punto)
 - Deduzca la hibridación del átomo central de la molécula de BeCl_2 . Razone la respuesta. (0,5 puntos)
- (2 puntos)**

 - Escriba la configuración electrónica de los siguientes iones: H^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , Li^+ , S^{2-} , y agrupe aquellos que sean isoelectrónicos. (1 punto)
 - Explique por qué los puntos de ebullición del HF (293 K) y del HCl (188 K) son tan diferentes. (0,5 puntos)
 - Considere los elementos químicos C y Si e indique razonadamente cuál de ellos tendrá un mayor radio atómico y cuál tendrá una mayor energía de ionización. (0,5 puntos)

6. **(2 puntos)** La concentración de HCl en el estómago (jugo gástrico) es, aproximadamente, 0,08 M, y cuando existe la sensación de “acidez estomacal” el contenido de HCl en el estómago llega a valores del 0,1 M.
- ¿Cuál es el pH del jugo gástrico en ambas situaciones? (0,3 puntos)
 - Si tenemos sensación de “acidez estomacal” y disponemos de un antiácido que tiene una fórmula abreviada como $M(OH)_4$, ¿Cuántos gramos del antiácido necesitaríamos ingerir para rebajar la concentración de HCl en el estómago hasta el valor adecuado de 0,08 M? Considere un volumen del estómago de 800 mL. (0,8 puntos)
Dato: Masa molar ($M(OH)_4$) = 144 g/mol
 - Si en lugar de tener HCl en el jugo gástrico tuviéramos ácido acético en una concentración 0,08 M (CH_3COOH , $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$), ¿cuál sería el pH en nuestro estómago? (0,9 puntos)
7. **(2 puntos)** Responda a las siguientes cuestiones de forma razonada:
- Se dispone de dos disoluciones acuosas de la misma concentración de KOH y NH_3 , ¿cuál de ellas tendrá el pOH más bajo? ($K_b(NH_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$) (0,5 puntos)
 - Escriba la expresión de K_b para la especie HS^- indicando el equilibrio químico al que se refiere. (0,5 puntos)
 - A 60 °C el valor del producto iónico del agua (K_w) es 10^{-13} . Calcule el valor del pH del agua a esa temperatura. (0,5 puntos)
 - Si a 10 mL de una disolución acuosa de un ácido débil HA se le añaden 10 mL de una disolución de NaOH de la misma concentración, justifique el carácter ácido, básico o neutro de la disolución resultante. (0,5 puntos)
8. **(2 puntos)** El clorato de potasio sólido descompone para dar cloruro de potasio sólido y oxígeno gas. La entalpía del proceso es de $-22,2$ kJ por mol de clorato descompuesto.
- Escriba y ajuste la ecuación de descomposición del clorato de potasio y calcule la entalpía molar de formación de este reactivo. (0,8 puntos)
 - Calcule el calor que se desprenderá al obtener 13,5 L de oxígeno, medidos a 25 °C y 1,5 atmósferas, y los gramos que serán necesarios de clorato de potasio. (0,8 puntos)
 - ¿Se puede afirmar que esta reacción será espontánea a cualquier temperatura? Justifique la respuesta. (0,4 puntos)
- Datos: Masas atómicas: K = 39; Cl = 35,5; O = 16. $R = 0,082$ atm L mol⁻¹ K⁻¹
 ΔH_f° (kJ·mol⁻¹): Cloruro de potasio (s) = $-436,7$.
9. **(2 puntos)** El fosgeno ($COCl_2$) es un intermedio importante en algunos procesos de la industria química de los plásticos y los pesticidas entre otros, aunque también es un gas venenoso. El fosgeno descompone según el siguiente equilibrio:
- $$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g) \quad \Delta H > 0$$
- Si en un recipiente de 50 L se introducen 150 g de fosgeno a 1000K, y en el equilibrio se detecta que se han formado 100 g de Cl_2 , determine:
- Los gramos de fosgeno que quedarán sin descomponer y las presiones parciales de CO y Cl_2 una vez establecido el equilibrio. (1 punto)
 - Si queremos reducir la descomposición del fosgeno, ¿qué deberíamos hacer con la temperatura y la presión de trabajo? (1 punto)
- Masas atómicas: C = 12; Cl = 35,5; O = 16.
10. **(2 puntos)** Indique, justificando la respuesta, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:
- Como los productos de solubilidad a 18 °C del $Fe(OH)_2$ ($K_{ps} = 1,64 \cdot 10^{-14}$) y del $PbCrO_4$ ($K_{ps} = 1,7 \cdot 10^{-14}$) son casi iguales, sus solubilidades molares en agua también lo serán. (1 punto)
 - La solubilidad en agua del MgF_2 ($K_{ps} = 6,4 \cdot 10^{-9}$) aumenta al añadir a la disolución la sal soluble NaF. (0,5 puntos)
 - Si se preparan 150 mL de una disolución saturada de CuBr ($K_{ps} = 4,15 \cdot 10^{-8}$), y después se evaporan 50 mL de agua manteniendo constante la temperatura, la concentración de los iones en la disolución no variará. (0,5 puntos)

CRITERIOS ESPECÍFICOS DE CORRECCIÓN

- Las puntuaciones máximas figuran en los apartados de cada pregunta y sólo se podrán alcanzar cuando la solución sea correcta y el resultado esté convenientemente razonado.
- En los problemas donde haya que resolver varios apartados en los que la solución numérica obtenida en uno de ellos sea imprescindible para resolver el siguiente, se puntuará éste independientemente del resultado anterior, salvo que el resultado sea incoherente.
- En caso de error algebraico sólo se penalizará gravemente una solución incorrecta cuando sea incoherente; si la solución es coherente, el error se penalizará con 0,25 puntos como máximo.
- Se exigirá que los resultados de los distintos ejercicios sean obtenidos paso a paso y que estén debidamente razonados.
- Los errores de formulación se podrán penalizar con hasta 0,25 puntos por fórmula, pero en ningún caso se podrá obtener una puntuación negativa.

1. **(2 puntos)** Cuando se hace reaccionar ácido nítrico con dicloro se obtiene ácido clórico, dióxido de nitrógeno y agua.

a) Escriba y ajuste la ecuación iónica por el método del ion-electrón y escriba la ecuación molecular completa. (1 punto)

b) Si al abrir la botella de ácido nítrico para hacer la reacción en el laboratorio, se nos cayera un anillo de oro dentro de la botella ¿se salvaría el anillo?, ¿y si el anillo fuera de plata? Razone las respuestas. (1 punto)

Datos: $\varepsilon^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = +1,50 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = +0,96 \text{ V}$

RESPUESTA

a) $\text{HNO}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HClO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ **(0,2 puntos)**

$(\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}) \times 10$ **(0,2 puntos)**

$\text{Cl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ClO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10 \text{e}^-$ **(0,2 puntos)**

$10 \text{NO}_3^- + \text{Cl}_2 + 20 \text{H}^+ + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 10 \text{NO}_2 + 2 \text{ClO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10 \text{H}_2\text{O}$

$10 \text{NO}_3^- + \text{Cl}_2 + 8 \text{H}^+ \rightarrow 10 \text{NO}_2 + 2 \text{ClO}_3^- + 4 \text{H}_2\text{O}$ Ec. Iónica **(0,2 puntos)**

$10 \text{HNO}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HClO}_3 + 10 \text{NO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ Ec. Molecular **(0,2 puntos)**

Nota: La ecuación iónica la podrían dejar así también puesto que necesitan protones en ambos lados: $10 \text{NO}_3^- + \text{Cl}_2 + 10 \text{H}^+ \rightarrow 10 \text{NO}_2 + 2 \text{ClO}_3^- + 2\text{H}^+ + 4 \text{H}_2\text{O}$

b) ¿ $\text{HNO}_3 + \text{Au} \rightarrow \text{NO} + \text{Au}^{3+}$?

Para que las reacciones sean espontáneas se tiene que cumplir que ΔG° sea menor que 0, y como $\Delta G^\circ = -nF\Delta\varepsilon^\circ$, $\Delta\varepsilon^\circ > 0$, es decir, $\varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) > 0$.

En el caso del anillo de oro:

$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) = \varepsilon^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - \varepsilon^\circ(\text{Au}/\text{Au}^{3+}) = +0,96 - (+1,50) = -0,54 \text{ V}$

(0,25 puntos)

Como $\Delta\varepsilon^\circ < 0$, no se producirá una reacción espontánea, por lo que el anillo de oro se salvará.

(0,25 puntos)

¿ $\text{HNO}_3 + \text{Ag} \rightarrow \text{NO} + \text{Ag}^+$?

En el caso del anillo de plata:

$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) = \varepsilon^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - \varepsilon^\circ(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = +0,96 - (+0,80) = +0,16 \text{ V}$

(0,25 puntos)

Como $\Delta\varepsilon^\circ > 0$, sí que se producirá una reacción espontánea y el anillo de plata se destruirá.

(0,25 puntos)

2. **(2 puntos)**

- a) Justifique si en las siguientes reacciones la especie de cobre usada como reactivo se comporta como agente oxidante o como agente reductor, indicando su semirreacción:
- i) $\text{Zn} + 2 \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}_2\text{SO}_4$ (0,5 puntos)
 - ii) $\text{Cu} + 1/2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CuCl}$ (0,5 puntos)
 - iii) $2 \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{CuO}$ (0,5 puntos)
- b) Ordene las siguientes especies de menor a mayor número de oxidación del nitrógeno. Justifique la respuesta. (0,5 puntos)
- i) NaNO_2 ii) N_2O iii) Na_3N iv) NO v) N_2

RESPUESTA

- a) i) $\text{Zn} + 2 \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}_2\text{SO}_4$

La semirreacción de la especie de cobre es:



El cobre pasa de Cu(II) a Cu(I), el cobre disminuye su número de oxidación, gana un electrón, por lo tanto, se reduce. El Cu^{2+} se comporta como el agente **oxidante**. (0,25 puntos)

- ii) $\text{Cu} + 1/2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CuCl}$

La semirreacción de la especie de cobre es:



El cobre pasa de Cu(0) a Cu(I), el cobre aumenta su número de oxidación, pierde un electrón, por lo tanto, se oxida. El Cu se comporta como el agente **reductor**. (0,25 puntos)

- iii) $2 \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{CuO}$

La semirreacción de la especie de cobre es:



El cobre pasa de Cu(I) a Cu(II), el cobre aumenta su número de oxidación, pierde un electrón, por lo tanto, se oxida. El Cu^+ se comporta como el agente **reductor**. (0,25 puntos)

- b) En estas especies el número de oxidación del oxígeno es -2, el del hidrógeno +1 y el del sodio +1, por lo tanto, el número de oxidación del nitrógeno es:

- i) $\text{NaNO}_2 \Rightarrow \text{N(III)}$ (0,1 puntos)
- ii) $\text{N}_2\text{O} \Rightarrow \text{N(I)}$ (0,1 puntos)
- iii) $\text{Na}_3\text{N} \Rightarrow \text{N(-III)}$ (0,1 puntos)
- iv) $\text{NO} \Rightarrow \text{N(II)}$ (0,1 puntos)
- v) $\text{N}_2 \Rightarrow \text{N(0)}$ (0,1 puntos)

Así, en orden creciente de número de oxidación del nitrógeno:



Nota: Si la notación se hace en números arábigos en lugar de romanos se considerará correcto.

3. **(2 puntos)**

Se ha determinado que para la reacción $\text{A (g)} + 2 \text{B (g)} + \text{C (g)} \rightarrow 2 \text{D (g)} + \text{E (g)}$ la ecuación de velocidad es $v = k [\text{A}]^2 [\text{B}]$. Responda a las siguientes cuestiones razonando las respuestas:

- a) Indique el orden parcial de los reactivos y el orden global de la reacción. (0,5 puntos)
- b) ¿Cómo variará la velocidad de reacción si se duplica la concentración de A manteniendo constante la concentración de B? (0,5 puntos)
- c) El reactivo C no aparece en la ecuación de velocidad, ¿se puede afirmar que no se consume durante la reacción? (0,5 puntos)
- d) ¿Cómo afectará a la velocidad de reacción un aumento de volumen a temperatura constante? (0,5 puntos)

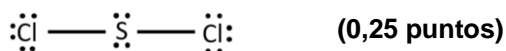
RESPUESTA

- a) Los órdenes parciales de los reactivos son: $A = 2$, $B = 1$ y $C = 0$. **(0,3 puntos)**
El orden global es la suma de los órdenes parciales de cada reactivo, por lo tanto, en este caso es 3 ($2 + 1 + 0$). **(0,2 puntos)**
- b) Utilizando la expresión de la ecuación de velocidad:
 $v' = k [2 \cdot A]^2 [B] = 4 k [A]^2 [B] = 4 v$
Al duplicar la concentración de A la velocidad de reacción se multiplica por cuatro. **(0,5 puntos)**
- c) No se puede afirmar que C no se consume en la reacción, ya que todos los reactivos se consumen durante el transcurso de la reacción. Que la concentración del reactivo C no influya en la velocidad de reacción no implica que no vaya reaccionando según la estequiometría de la reacción, para dar lugar a los productos, y por lo tanto consumiéndose. **(0,5 puntos)**
- d) La concentración de los reactivos depende del volumen $\Rightarrow c = \text{mol}/V$. Si el volumen (V) aumenta a temperatura constante, k no cambiará, pero la concentración de todos los reactivos será menor, y, por lo tanto, la velocidad de la reacción disminuirá. **(0,5 puntos)**

4. **(2 puntos)** Considere las siguientes moléculas: SCl_2 y BeCl_2 .
- a) Represente y justifique sus estructuras de Lewis, indicando, en su caso, los pares de electrones no compartidos. *(0,5 puntos)*
- b) Prediga sus geometrías moleculares según la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV). Razone si sus geometrías electrónicas coinciden con las moleculares. *(1 punto)*
- c) Deduzca la hibridación del átomo central de la molécula de BeCl_2 . Razone la respuesta. *(0,5 puntos)*

RESPUESTA

- a) **SCl_2** S: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4 \rightarrow 6$ electrones de valencia
Cl: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5 \rightarrow 7$ electrones de valencia
El átomo de S comparte 2 electrones con los átomos de Cl y le quedan 2 pares de electrones sin compartir. Cada Cl comparte un electrón con el S y le quedan 3 pares sin compartir.

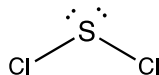


- BeCl_2** Be: $[\text{He}] 2s^2 \rightarrow 2$ electrones de valencia
Cl: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5 \rightarrow 7$ electrones de valencia
El átomo de Be comparte 2 electrones con los átomos de Cl. Cada Cl comparte un electrón con el Be y le quedan 3 pares sin compartir.



- b) **SCl_2** : Para permitir que los pares de electrones (compartidos y no compartidos) estén lo más separados posibles, reduciendo las repulsiones al mínimo, la distribución electrónica será **tetraédrica**, y, por lo tanto, como hay dos pares de electrones libres, la molécula tendrá geometría **angular**.

Geometría electrónica: 0,25 puntos
Geometría molecular: 0,25 puntos



BeCl₂: En este caso, no hay pares de electrones libres, y los pares compartidos se distribuirán de modo que la repulsión entre ellos sea mínima. Así, la distribución electrónica será **lineal**, y coincidirá con su geometría molecular que será también **lineal**.

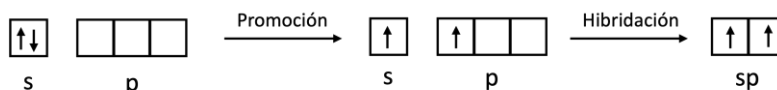
Geometría electrónica: 0,25 puntos



Geometría molecular: 0,25 puntos

c) Be: 1s² 2s²

El Be no podría formar dos enlaces ya que sus electrones de valencia están apareados, por lo tanto, uno de esos dos electrones de valencia promociona a un orbital vacío 2p. Para que los enlaces con los cloros sean iguales se produce una hibridación del orbital 2s y 2p, dando lugar a dos orbitales híbridos sp semicupados que serán los que formarán enlace con los cloros. La hibridación del Be será, por tanto, **sp**. **(0,5 puntos)**



5. (2 puntos)

- Escriba la configuración electrónica de los siguientes iones: H⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, F⁻, Li⁺, S²⁻, y agrupe aquellos que sean isoelectrónicos. (1 punto)
- Explique por qué los puntos de ebullición del HF (293 K) y del HCl (188 K) son tan diferentes. (0,5 puntos)
- Considere los elementos químicos C y Si e indique razonadamente cuál de ellos tendrá un mayor radio atómico y cuál tendrá una mayor energía de ionización. (0,5 puntos)

RESPUESTA

a) Configuraciones electrónicas:

H: 1s¹ ⇒ H⁻: 1s² **(0,15 puntos)**

Ca: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² ⇒ Ca²⁺: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ **(0,15 puntos)**

Mg: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² ⇒ Mg²⁺: 1s² 2s² 2p⁶ **(0,15 puntos)**

F: 1s² 2s² 2p⁵ ⇒ F⁻: 1s² 2s² 2p⁶ **(0,15 puntos)**

Li: 1s² 2s¹ ⇒ Li⁺: 1s² **(0,15 puntos)**

S: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁴ ⇒ S²⁻: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ **(0,15 puntos)**

Los iones isoelectrónicos agrupados:

H⁻ y Li⁺ Ca²⁺ y S²⁻ Mg²⁺ y F⁻ **(0,1 puntos)**

b) Los puntos de ebullición están directamente relacionados con las fuerzas intermoleculares presentes en cada sustancia, cuanto mayores son esas fuerzas intermoleculares mayores son los puntos de ebullición. **(0,15 puntos)**

En el HCl, la diferencia de electronegatividad entre el H y el Cl hace que la sustancia sea polar y las fuerzas intermoleculares que presenta son de Van der Waals (dipolo-dipolo). En el caso del HF, también es una sustancia polar con interacciones de Van der Waals, pero además en este caso se pueden formar enlaces de hidrógeno mucho más fuertes, por lo que las fuerzas intermoleculares en el caso del HF son mayores que en el HCl y por ello su punto de ebullición es mucho más alto. **(0,35 puntos)**

c) **Radio atómico**: El radio atómico aumenta al bajar en un grupo de la tabla periódica y disminuye al avanzar en un periodo. **(0,15 puntos)**

Por lo tanto, el Si tendrá un radio atómico mayor que el del C, ya que ambos elementos están en el mismo grupo, pero el C está en el periodo 3 y el Si en el 4. **(0,1 puntos)**

Energía de ionización: La energía de ionización aumenta cuanto más arriba y a la derecha está el elemento en la tabla periódica. **(0,15 puntos)**

Por lo tanto, el C será el elemento con mayor energía de ionización. **(0,1 puntos)**

6. **(2 puntos)** La concentración de HCl en el estómago (jugo gástrico) es, aproximadamente, 0,08 M, y cuando existe la sensación de “acidez estomacal” el contenido de HCl en el estómago llega a valores del 0,1 M.

a) ¿Cuál es el pH del jugo gástrico en ambas situaciones? **(0,3 puntos)**

b) Si tenemos sensación de “acidez estomacal” y disponemos de un antiácido que tiene una fórmula abreviada como $M(OH)_4$, ¿Cuántos gramos del antiácido necesitaríamos ingerir para rebajar la concentración de HCl en el estómago hasta el valor adecuado de 0,08 M? Considere un volumen del estómago de 800 mL. **(0,8 puntos)**

Dato: Masa molar ($M(OH)_4$) = 144 g/mol

c) Si en lugar de tener HCl en el jugo gástrico tuviéramos ácido acético en una concentración 0,08 M (CH_3COOH , $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$), ¿cuál sería el pH en nuestro estómago? **(0,9 puntos)**

RESPUESTA

a) Cálculo de los pH: **(0,3 puntos)**



Sin sensación de “acidez”: $pH = -\log [H_3O^+] \Rightarrow pH = -\log (0,08) = 1,1$

Con sensación de “acidez”: $pH = -\log [H_3O^+] \Rightarrow pH = -\log (0,1) = 1$

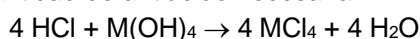
b) Cálculo de la cantidad de moles de HCl en cada caso: **(0,2 puntos)**

$0,08 \text{ M} = n / 0,8 \text{ L} \Rightarrow n = 0,064 \text{ mol HCl}$ sin sensación de “acidez”

$0,1 \text{ M} = n / 0,8 \text{ L} \Rightarrow n = 0,08 \text{ mol HCl}$ con sensación de “acidez”

Cantidad de HCl que hay que neutralizar: $0,08 - 0,064 = 0,016 \text{ mol de HCl}$ **(0,1 puntos)**

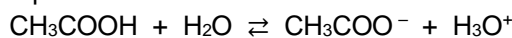
Cantidad de antiácido necesaria:



$0,016 \text{ mol de HCl} \times \frac{1 \text{ mol de } M(OH)_4}{4 \text{ mol de HCl}} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol de } M(OH)_4$ se necesitan **(0,4 puntos)**

$4 \times 10^{-3} \text{ mol } M(OH)_4 \times 144 \text{ g/mol} = 0,576 \text{ g de antiácido.}$ **(0,1 puntos)**

c) Planteamiento del equilibrio. **(0,3 puntos)**



Conc. Inic. 0,08 - -

Conc. Eq. 0,08 - x x x

Cálculo de x. **(0,4 puntos)**

La x del denominador se puede despreciar porque K_a es muy pequeña y la disolución no está muy diluida (si no se justifica -0,1 puntos).

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{x^2}{0,08-x} \sim \frac{x^2}{0,08} \Rightarrow x = [H_3O^+] = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

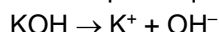
Cálculo del pH. **(0,2 puntos)**

$pH = -\log [H_3O^+] \Rightarrow pH = -\log (1,2 \cdot 10^{-3}) = 2,92$

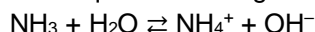
7. **(2 puntos)** Responda a las siguientes cuestiones de forma razonada:
- Se dispone de dos disoluciones acuosas de la misma concentración de KOH y NH₃, ¿cuál de ellas tendrá el pOH más bajo? ($K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$) (0,5 puntos)
 - Escriba la expresión de K_b para la especie HS⁻ indicando el equilibrio químico al que se refiere. (0,5 puntos)
 - A 60 °C el valor del producto iónico del agua (K_w) es 10^{-13} . Calcule el valor del pH del agua a esa temperatura. (0,5 puntos)
 - Si a 10 mL de una disolución acuosa de un ácido débil HA se le añaden 10 mL de una disolución de NaOH de la misma concentración, justifique el carácter ácido, básico o neutro de la disolución resultante. (0,5 puntos)

RESPUESTA

- a) El KOH es una base fuerte por lo que estará disociado completamente en agua:



El NH₃ es una base débil que sufre el siguiente equilibrio en disolución:



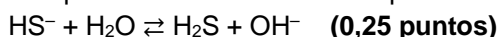
Como son dos disoluciones de la misma concentración inicial, se cumplirá que:

$$[\text{OH}^-]_{\text{KOH}} > [\text{OH}^-]_{\text{NH}_3} \quad \text{(0,25 puntos)}$$

$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \Rightarrow$ Cuanto mayor sea la $[\text{OH}^-]$ menor será el pOH, por lo tanto, el KOH será la base que tenga un menor pOH. (0,25 puntos)

Nota: Puede justificarse también a partir del pH y después relacionarlo con el pOH a través de $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

- b) El equilibrio cuando HS⁻ se comporta como base es:



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-]} \quad \text{(0,25 puntos)}$$

- c) El K_w se refiere al equilibrio: $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

En el agua se cumple que $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ a cualquier temperatura. (0,1 puntos)

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-13} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 3,16 \cdot 10^{-7} \text{ M} \quad \text{(0,2 puntos)}$$

Así:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{pH} = -\log (3,16 \cdot 10^{-7}) = 6,5 \quad \text{(0,2 puntos)}$$

- d) $\text{HA} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaA} + \text{H}_2\text{O}$ (0,15 puntos)

La sal resultante en disolución: $\text{NaA} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{A}^-$

El catión Na⁺ procede de una base fuerte y no se hidroliza. Sin embargo, el anión A⁻ es la base conjugada de HA (ácido débil) y se hidroliza ($\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$), dándole a la disolución un pH básico. (0,35 puntos)

8. **(2 puntos)** El clorato de potasio sólido descompone para dar cloruro de potasio sólido y oxígeno gas. La entalpía del proceso es de -22,2 kJ por mol de clorato descompuesto.

- Escriba y ajuste la ecuación de descomposición del clorato de potasio y calcule la entalpía molar de formación de este reactivo. (0,8 puntos)
- Calcule el calor que se desprenderá al obtener 13,5 L de oxígeno, medidos a 25 °C y 1,5 atmósferas, y los gramos que serán necesarios de clorato de potasio. (0,8 puntos)
- ¿Se puede afirmar que esta reacción será espontánea a cualquier temperatura? Justifique la respuesta. (0,4 puntos)

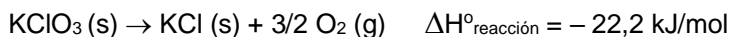
Datos: Masas atómicas: K = 39; Cl = 35,5; O = 16. R = 0,082 atm L mol⁻¹ K⁻¹

ΔH_f° (kJ·mol⁻¹): Cloruro de potasio (s) = -436,7.

RESPUESTA



Cálculo de la entalpía de formación del clorato de potasio:



$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = 3/2 \Delta H_f^\circ(\text{O}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{KCl}) - \Delta H_f^\circ(\text{KClO}_3)$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = -22,2 \text{ kJ/mol} = 0 + (-436,7) - \Delta H_f^\circ(\text{KClO}_3)$$

$$\text{Despejando: } \Delta H_f^\circ(\text{KClO}_3) = -414,5 \text{ kJ/mol} \quad \textbf{(0,5 puntos)}$$

b) Cálculo de los moles de O_2 :

$$PV = nRT \Rightarrow 1,5 \cdot 13,5 = n \cdot 0,082 \cdot 298 \Rightarrow n = 0,83 \text{ mol} \quad \textbf{(0,15 puntos)}$$

Cálculo de los moles de KClO_3 :

$$0,83 \text{ mol de O}_2 \times \frac{1 \text{ mol de KClO}_3}{3/2 \text{ mol de O}_2} = 0,55 \text{ mol de KClO}_3 \quad \textbf{(0,25 puntos)}$$

Calor desprendido:

$$0,55 \text{ mol} \cdot (-22,2) \text{ kJ/mol} = -12,21 \text{ kJ} \quad \textbf{(0,25 puntos)}$$

Gramos de KClO_3 necesarios:

$$0,55 \text{ mol de KClO}_3 \times 122,5 \text{ g/mol} = 67,4 \text{ g de KClO}_3 \quad \textbf{(0,15 puntos)}$$

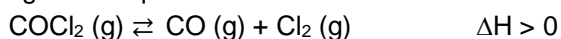
c) Para que una reacción sea espontánea $\Delta G < 0 \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$

Para analizar la variación de entropía nos fijamos en la variación de moles gaseosos, ya que son los que suponen un mayor grado de desorden.

En esta reacción se pasa de 0 moles gaseosos en los reactivos a 3/2 moles en los productos, por lo que aumenta el desorden $\Rightarrow \Delta S > 0$

$\Delta G = (-) - T(+)$ \Rightarrow En este caso siempre $\Delta G < 0$, por lo que sí se puede afirmar que la reacción será espontánea a cualquier temperatura. **(0,4 puntos)**

9. **(2 puntos)** El fosgeno (COCl_2) es un intermedio importante en algunos procesos de la industria química de los plásticos y los pesticidas entre otros, aunque también es un gas venenoso. El fosgeno descompone según el siguiente equilibrio:



Si en un recipiente de 50 L se introducen 150 g de fosgeno a 1000K, y en el equilibrio se detecta que se han formado 100 g de Cl_2 , determine:

a) Los gramos de fosgeno que quedarán sin descomponer y las presiones parciales de CO y Cl_2 una vez establecido el equilibrio. *(1 punto)*

b) Si queremos reducir la descomposición del fosgeno, ¿qué deberíamos hacer con la temperatura y la presión de trabajo? *(1 punto)*

Masas atómicas: C = 12; Cl = 35,5; O = 16.

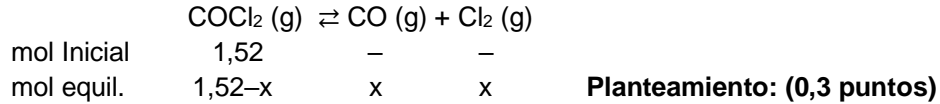
RESPUESTA

a) Cálculo de los moles de fosgeno iniciales y de Cl_2 en el equilibrio: **(0,2 puntos)**

$$150 \text{ g} / 99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,52 \text{ mol iniciales de COCl}_2$$

$$100 \text{ g} / 71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,4 \text{ mol de Cl}_2 \text{ en el equilibrio} = x$$

Planteamiento del equilibrio:



Cantidad de COCl_2 : **(0,25 puntos)**

$1,52 - 1,4 = 0,12$ mol de COCl_2 sin descomponer

$0,12 \text{ mol} \times 99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 11,88 \text{ g}$ de COCl_2 sin descomponer

Presiones parciales de CO y Cl_2 :

(0,25 puntos)

$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

$$P_{\text{CO}} = P_{\text{H}_2} = \frac{1,4 \cdot 0,082 \cdot 1000}{50} = 2,3 \text{ atm}$$

- b)** Para reducir la descomposición del fosgeno tenemos que encontrar las condiciones que desplacen la reacción hacia la izquierda (\leftarrow).

Disminuir la temperatura de la reacción: Según el principio de Le Chatelier, si se disminuye la temperatura del sistema en equilibrio, éste compensará este efecto desplazándose en el sentido en el que se ceda calor. Como la reacción es endotérmica ($\Delta H > 0$), el equilibrio se desplazará hacia la izquierda (\leftarrow), hacia la formación del fosgeno. **(0,5 puntos)**

Aumentar la presión del sistema: Según el principio de Le Chatelier, cuando se aumenta la presión de un sistema en equilibrio, éste evolucionará para compensar el efecto desplazándose hacia donde haya un menor número de moles gaseosos. Hay 2 moles de productos por 1 mol de reactivo, así que aumentar la presión desplazará el equilibrio también hacia la izquierda (\leftarrow). **(0,5 puntos)**

10. (2 puntos) Indique, justificando la respuesta, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- a)** Como los productos de solubilidad a 18°C del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ($K_{\text{ps}} = 1,64 \cdot 10^{-14}$) y del PbCrO_4 ($K_{\text{ps}} = 1,7 \cdot 10^{-14}$) son casi iguales, sus solubilidades molares en agua también lo serán. *(1 punto)*
- b)** La solubilidad en agua del MgF_2 ($K_{\text{ps}} = 6,4 \cdot 10^{-9}$) aumenta al añadir a la disolución la sal soluble NaF. *(0,5 puntos)*
- c)** Si se preparan 150 mL de una disolución saturada de CuBr ($K_{\text{ps}} = 4,15 \cdot 10^{-8}$), y después se evaporan 50 mL de agua manteniendo constante la temperatura, la concentración de los iones en la disolución no variará. *(0,5 puntos)*

RESPUESTA

- a)** Cálculo de las solubilidades molares:



$$K_{\text{ps}} = [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 \Rightarrow K_{\text{ps}} = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 = 1,64 \cdot 10^{-14}$$

$$s = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad \textbf{(0,25 puntos)}$$



$$K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{CrO}_4^{2-}] \Rightarrow K_{\text{ps}} = s \cdot s = s^2 = 1,7 \cdot 10^{-14}$$

$$s = 1,3 \times 10^{-7} \text{ M} \quad \textbf{(0,25 puntos)}$$

La afirmación es falsa, las solubilidades de las dos sales difieren en dos órdenes de magnitud, no son casi iguales. **(0,1 puntos)**

- b)** Falsa. El equilibrio de solubilidad del MgF_2 es: $\text{MgF}_2 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} (\text{ac}) + 2 \text{F}^- (\text{ac})$, al añadir NaF, estamos añadiendo iones fluoruro (F^-), por lo que, de acuerdo con el principio de Le Chatelier,

el equilibrio se desplazará en el sentido en el que se consuman dichos iones, es decir, hacia la izquierda (\leftarrow), lo que hace que la solubilidad del MgF_2 disminuya. **(0,5 puntos)**

(Nota: La explicación puede hacerse también mencionando el efecto del ion común, pero se tiene que incorporar una pequeña justificación para obtener la máxima puntuación (Le Chatelier o K_{ps}), no puede decirse solamente que la solubilidad disminuye debido al efecto del ion común)

- c) Verdadera. Al permanecer constante la temperatura, el producto de solubilidad (K_{ps}) no variará, y por lo tanto tampoco lo harán las concentraciones de los iones. ($K_{ps} = [\text{Cu}^+][\text{Br}^-]$) **(0,5 puntos)**

PUNTUACIÓN QUE SE OTORGARÁ A ESTE EJERCICIO: (véanse las distintas partes del examen)

Responda a 5 preguntas cualesquiera de entre las 10 propuestas. La calificación máxima de cada pregunta es de 2 puntos.

1. (2 puntos)

- a) Dibuje el ciclo de Born-Haber para la formación del NaF(s). (1,5 puntos)
b) Calcule la energía de red (ΔH_{red}) del NaF(s). (0,5 puntos)

Datos: Entalpía estándar de formación del NaF(s): $\Delta H_f^\circ = -573,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Afinidad electrónica del F(g): $AE = -328 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

1ª Energía de ionización del Na(g): $EI = 495,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entalpía de sublimación del Na(s): $\Delta H_{\text{sub}} = 107,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entalpía de disociación del $\text{F}_2(\text{g})$: $\Delta H_{\text{disoc}} = 159 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

2. (2 puntos) Considere las siguientes moléculas: H_2S y PH_3

- a) Represente y justifique sus estructuras de Lewis, indicando, en su caso, los pares de electrones no compartidos. (0,5 puntos)
b) Prediga sus geometrías moleculares según la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV). Razone si sus geometrías electrónicas coinciden con las moleculares. (1 punto)
c) Justifique si alguna de las dos moléculas tiene un momento dipolar no nulo. (0,5 puntos)

3. (2 puntos) Calcule el pOH de las siguientes disoluciones:

- a) Una disolución de HCN 0,3 M cuyo $\text{p}K_a = 9,2$. (1,1 puntos)
b) Una disolución de NH_3 0,2 M cuyo $\text{p}K_b = 4,7$. (0,9 puntos)

4. (2 puntos) Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- a) El pH de una disolución de un ácido fuerte siempre es menor que el pH de una disolución de un ácido débil. (0,5 puntos)
b) Al disolver en agua la sal NH_4Br se obtendrá una disolución con $\text{pH} < 7$. (0,5 puntos)
c) Un ácido débil nunca puede tener un grado de disociación igual a 1. (0,5 puntos)
d) La constante de basicidad (K_b) del NH_3 coincide con la constante de acidez (K_a) de su ácido conjugado NH_4^+ . (0,5 puntos)

Dato: $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,6 \cdot 10^{-10}$

5. (2 puntos) El permanganato de potasio puede reaccionar con nitrito de potasio en presencia de ácido clorhídrico, conduciendo a óxido de manganeso (IV), nitrato de potasio, cloruro de potasio y agua.

- a) Escriba y ajuste la ecuación iónica por el método del ión-electrón y escriba la ecuación molecular completa. Indique el agente oxidante y el reductor. (1,25 puntos)
b) Partiendo de 200 mL de una disolución 0,25 M de permanganato de potasio, ¿cuántos gramos de nitrito de potasio habría que añadir según la estequiometría de la reacción? (0,75 puntos)

Masas atómicas: K = 39; N = 14; O = 16.

6. (2 puntos) Considere los siguientes potenciales de reducción estándar de la familia de los halógenos:

$$\varepsilon^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}$$

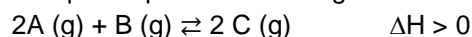
$$\varepsilon^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = +1,07 \text{ V}$$

$$\varepsilon^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,53 \text{ V}$$

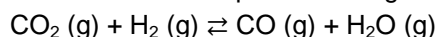
Conteste a las siguientes preguntas razonando la respuesta:

- a) ¿Qué especie ejercería de agente más oxidante? Escriba su semirreacción ajustada. (0,5 puntos)
b) ¿Qué especie se oxidaría más fácilmente? Escriba su semirreacción ajustada. (0,5 puntos)
c) ¿Se produciría reacción al borboteo Cl_2 en una disolución con Br^- ? (0,5 puntos)
d) ¿Se produciría reacción al añadir unos cristales de I_2 a una disolución con Cl^- ? (0,5 puntos)

7. **(2 puntos)** En un recipiente de 5 L se introducen 3 moles de A y 2 moles de B, y se calienta todo a 200°C. La reacción que se produce es la siguiente:



- a) Si se sabe que ha reaccionado un 75% del reactivo A, calcule la K_c de la reacción. (1 punto)
b) Proponga dos formas distintas de aumentar el rendimiento de esta reacción sin tener que añadir más cantidad de reactivos. (1 punto)
8. **(2 puntos)** El CO_2 y el H_2 reaccionan a altas temperaturas según el siguiente equilibrio:



En un reactor de 25 L se introducen 3 moles de CO_2 , 3 moles de H_2 , 5 moles de CO y 2 moles de agua, todo se calienta hasta 1000 K. La K_c a esa temperatura tiene un valor de 1,3.

- a) Justifique por qué esa mezcla no está en equilibrio y razone cómo evolucionará la reacción para alcanzarlo. (1 punto)
b) Calcule las presiones parciales de cada compuesto en el equilibrio sabiendo que la suma de moles de CO y H_2O en el mismo es de 7,24. (1 punto)

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

9. **(2 puntos)** El etileno o eteno reacciona con F_2 para dar tetrafluoruro de carbono (CF_4) y fluoruro de hidrógeno, siendo todos ellos gases.

- a) Escriba y ajuste la ecuación de la reacción de etileno con F_2 y calcule la entalpía molar estándar de dicho proceso. (1 punto)
b) Si queremos que se liberen 746 kJ en esta reacción, ¿se podrá conseguir partiendo de 7 g de etileno? ¿cuántos gramos de F_2 tendremos que añadir para que se liberen esos 746 kJ? (1 punto)

Datos: ΔH_f° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): etileno (g) = 52,3; CF_4 (g) = - 680,0; HF (g) = - 268,5.

Masas atómicas: H = 1; C = 12; F = 19.

10. **(2 puntos)**

- a) Considere las siguientes reacciones y conteste razonadamente a las cuestiones:



- i) ¿Cuál de estas reacciones será espontánea a cualquier temperatura? (0,5 puntos)
ii) En la reacción que no es espontánea a cualquier temperatura, ¿por encima o por debajo de qué temperatura, en °C, pasará a serlo? (0,75 puntos)
- b) ¿Qué signo tendrá la variación de entropía en los siguientes procesos? Justifique la respuesta.
- $2 CuO(s) \rightarrow Cu_2O(s) + 1/2 O_2(g)$ (0,25 puntos)
 - La condensación de amoníaco gaseoso. (0,25 puntos)
 - La disolución de yoduro de potasio en agua. (0,25 puntos)

CRITERIOS ESPECÍFICOS DE CORRECCIÓN

- Las puntuaciones máximas figuran en los apartados de cada pregunta y sólo se podrán alcanzar cuando la solución sea correcta y el resultado esté convenientemente razonado.
- En los problemas donde haya que resolver varios apartados en los que la solución numérica obtenida en uno de ellos sea imprescindible para resolver el siguiente, se puntuará éste independientemente del resultado anterior, salvo que el resultado sea incoherente.
- En caso de error algebraico sólo se penalizará gravemente una solución incorrecta cuando sea incoherente; si la solución es coherente, el error se penalizará con 0,25 puntos como máximo.
- Se exigirá que los resultados de los distintos ejercicios sean obtenidos paso a paso y que estén debidamente razonados.
- Los errores de formulación se podrán penalizar con hasta 0,25 puntos por fórmula, pero en ningún caso se podrá obtener una puntuación negativa.

1. (2 puntos)

a) Dibuje el ciclo de Born-Haber para la formación del NaF(s). (1,5 puntos)

b) Calcule la energía de red (ΔH_{red}) del NaF(s). (0,5 puntos)

Datos: Entalpía estándar de formación del NaF(s): $\Delta H_f^\circ = -573,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Afinidad electrónica del F(g): $AE = -328 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

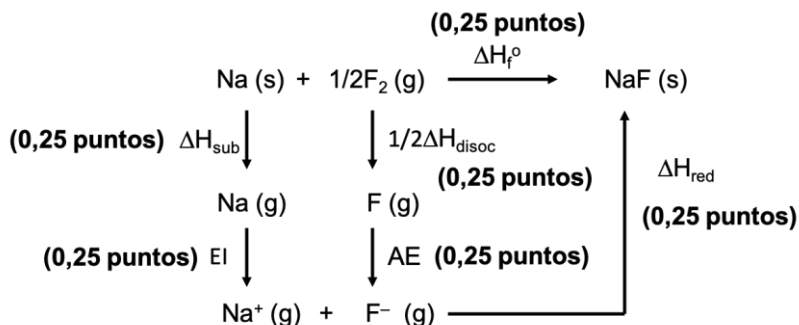
1ª Energía de ionización del Na(g): $EI = 495,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entalpía de sublimación del Na(s): $\Delta H_{\text{sub}} = 107,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entalpía de disociación del $\text{F}_2(\text{g})$: $\Delta H_{\text{disoc}} = 159 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

RESPUESTA

a) Ciclo de Born-Haber:



b) $\Delta H_f^\circ = \Delta H_{\text{sub}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{disoc}} + EI + AE + \Delta H_{\text{red}}$ **(0,25 puntos)**

Así, la energía de red del NaF(s) se calcularía:

$$\Delta H_{\text{red}} = \Delta H_f^\circ - \Delta H_{\text{sub}} - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{disoc}} - EI - AE$$

$$\Delta H_{\text{red}} = -573,6 - 107,3 - 79,5 - 495,8 + 328 = -928,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ **(0,25 puntos)**}$$

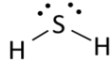
2. (2 puntos) Considere las siguientes moléculas: H_2S y PH_3

- Represente y justifique sus estructuras de Lewis, indicando, en su caso, los pares de electrones no compartidos. (0,5 puntos)
- Prediga sus geometrías moleculares según la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV). Razone si sus geometrías electrónicas coinciden con las moleculares. (1 punto)
- Justifique si alguna de las dos moléculas tiene un momento dipolar no nulo. (0,5 puntos)

RESPUESTA

- a) **H₂S** S: [Ne] 3s² 3p⁴ → 6 electrones de valencia
H: 1s¹ → 1 electrón de valencia

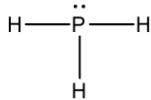
El átomo de S comparte 2 electrones con los átomos de H y le quedan 2 pares de electrones sin compartir.



(0,25 puntos)

- PH₃** P: [Ne] 2s² 2p³ → 5 electrones de valencia
H: 1s¹ → 1 electrón de valencia

El átomo de P comparte 3 electrones con los átomos de H y le queda un par de electrones libre.

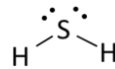


(0,25 puntos)

- b) **H₂S**: Para permitir que los pares de electrones (compartidos y no compartidos) estén lo más separados posibles, reduciendo las repulsiones al mínimo, la distribución electrónica será **tetraédrica**, y, por lo tanto, como hay dos pares de electrones libres, la molécula tendrá geometría **angular**.

Geometría electrónica: 0,25 puntos

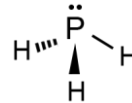
Geometría molecular: 0,25 puntos



PH₃: En este caso los 4 pares de electrones también se distribuyen de modo que la repulsión entre ellos sea mínima, y al tener el P un par de electrones libres, la distribución electrónica será de nuevo **tetraédrica**, sin embargo, la geometría de la molécula es de **pirámide trigonal** o pirámide de base triangular.

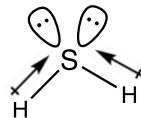
Geometría electrónica: 0,25 puntos

Geometría molecular: 0,25 puntos



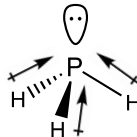
- c) **H₂S**: Los enlaces S-H son polares debido a la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos y, debido a la geometría de la molécula, la suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces da un valor distinto de cero. (0,25 puntos)

$$\mu \neq 0$$



PH₃: En este caso pasa lo mismo, los enlaces P-H son polares y por la geometría de la molécula, la suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces también da un valor distinto de cero. (0,25 puntos)

$$\mu \neq 0$$



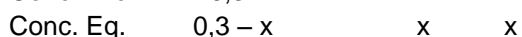
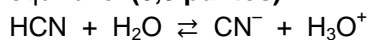
3. (2 puntos) Calcule el pOH de las siguientes disoluciones:

- a) Una disolución de HCN 0,3 M cuyo pK_a = 9,2. (1,1 puntos)
b) Una disolución de NH₃ 0,2 M cuyo pK_b = 4,7. (0,9 puntos)

RESPUESTA

- a) HCN: pK_a = -log(K_a) ⇒ K_a = 6,3 · 10⁻¹⁰ (0,1 puntos)

Planteamiento del equilibrio. (0,3 puntos)



Cálculo de x. (0,3 puntos)

La x del denominador se puede despreciar porque K_a es muy pequeña y la disolución no está muy diluida (si no se justifica -0,1 puntos).

$$K_a = 6,3 \cdot 10^{-10} = \frac{[\text{CN}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]} = \frac{x^2}{0,3-x} \sim \frac{x^2}{0,3} \Rightarrow x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,37 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

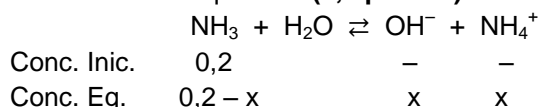
Cálculo del pH y del pOH. **(0,4 puntos)**

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{pH} = -\log (1,37 \cdot 10^{-5}) = 4,86$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pOH} = 14 - 4,86 = 9,14$$

b) NH_3 : $\text{p}K_b = -\log (K_b) \Rightarrow K_b = 2 \cdot 10^{-5}$ **(0,1 puntos)**

Planteamiento del equilibrio. **(0,3 puntos)**



Cálculo de x. **(0,3 puntos)**

La x del denominador se podría despreciar porque K_b es muy pequeña y la disolución no está muy diluida (si no se justifica -0,1 puntos).

$$K_b = 2 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x^2}{0,2-x} \sim \frac{x^2}{0,2} \Rightarrow x = [\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Cálculo del pOH. **(0,2 puntos)**

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pOH} = -\log (2 \cdot 10^{-3}) = 2,7$$

4. **(2 puntos)** Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- a) El pH de una disolución de un ácido fuerte siempre es mayor que el pH de una disolución de un ácido débil. *(0,5 puntos)*
- b) Al disolver en agua la sal NH_4Br se obtendrá una disolución con $\text{pH} < 7$. *(0,5 puntos)*
- c) Un ácido débil nunca puede tener un grado de disociación igual a 1. *(0,5 puntos)*
- d) La constante de basicidad (K_b) del NH_3 coincide con la constante de acidez (K_a) de su ácido conjugado NH_4^+ . *(0,5 puntos)*

Dato: $K_a (\text{NH}_4^+) = 5,6 \cdot 10^{-10}$

RESPUESTA

a) Falsa.

El $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$, por lo que depende de la concentración de las disoluciones. Una disolución muy diluida de un ácido fuerte podrá tener un pH mayor que una disolución más concentrada de un ácido débil. **(0,5 puntos)**

b) Verdadera.

La sal se disociará en sus iones: $\text{NH}_4\text{Br} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Br}^-$

El anión Br^- procede de un ácido fuerte y no se hidroliza. Sin embargo, el catión NH_4^+ es el ácido conjugado del NH_3 (base débil) y se hidroliza ($\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$) dando un pH ácido, o lo que es lo mismo un $\text{pH} < 7$. **(0,5 puntos)**

c) Verdadera.

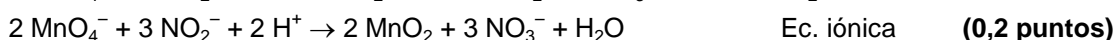
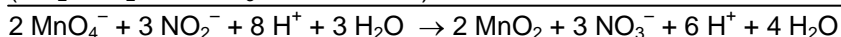
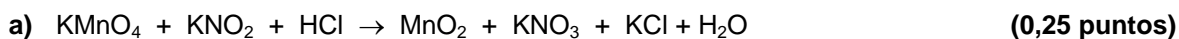
Un ácido es débil porque tiene una constante K_a pequeña o muy pequeña, lo que hace que el equilibrio: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ esté poco desplazado hacia la derecha. Estos ácidos sólo se disocian parcialmente, por lo que el grado de disociación ($\alpha = \text{cantidad reactivo disociado} / \text{cantidad inicial de reactivo}$) no puede ser 1, ya que ese valor indicaría que la disociación ha sido completa. **(0,5 puntos)**

d) Falsa.

La K_b de una base está relacionada con la K_a de su ácido conjugado a través del producto iónico del agua (K_w), según la expresión: $K_b = K_w / K_a \Rightarrow K_b = 10^{-14} / 5,6 \cdot 10^{-10} = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Por lo que está claro que ambas constantes no coinciden. **(0,5 puntos)**

5. **(2 puntos)** El permanganato de potasio puede reaccionar con nitrito de potasio en presencia de ácido clorhídrico, conduciendo a óxido de manganeso (IV), nitrato de potasio, cloruro de potasio y agua.
- a) Escriba y ajuste la ecuación iónica por el método del ión-electrón y escriba la ecuación molecular completa. Indique el agente oxidante y el reductor. (1,25 puntos)
- b) Partiendo de 200 mL de una disolución 0,25 M de permanganato de potasio, ¿cuántos gramos de nitrito de potasio habría que añadir según la estequiometría de la reacción? (0,75 puntos)
- Masas atómicas: K = 39; N = 14; O = 16.

RESPUESTA



El NO_2^- pierde electrones, se oxida, por tanto, es el agente reductor. **(0,1 puntos)**

El MnO_4^- gana electrones, se reduce, por tanto, es el agente oxidante. **(0,1 puntos)**

- b) Cálculo de los moles de KMnO_4 :

$n = 0,2 \text{ L} \cdot 0,25 \text{ M} = 0,05 \text{ moles de } \text{KMnO}_4$ **(0,15 puntos)**

Cálculo de los moles de KNO_2 :

$0,05 \text{ mol } \text{KMnO}_4 \times \frac{3 \text{ mol } \text{KNO}_2}{2 \text{ mol } \text{KMnO}_4} = 0,075 \text{ mol } \text{KNO}_2$ **(0,45 puntos)**

Cálculo de los gramos de KNO_2 :

$0,075 \text{ mol } \text{KNO}_2 \cdot 85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 6,38 \text{ g de } \text{KNO}_2$ **(0,15 puntos)**

6. **(2 puntos)** Considere los siguientes potenciales de reducción estándar de la familia de los halógenos:

$\varepsilon^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}$

$\varepsilon^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = +1,07 \text{ V}$

$\varepsilon^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,53 \text{ V}$

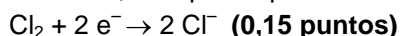
Conteste a las siguientes preguntas razonando la respuesta:

- a) ¿Qué especie ejercería de agente más oxidante? Escriba su semirreacción ajustada. (0,5 puntos)
- b) ¿Qué especie se oxidaría más fácilmente? Escriba su semirreacción ajustada. (0,5 puntos)
- c) ¿Se produciría reacción al borbotear Cl_2 en una disolución con Br^- ? (0,5 puntos)
- d) ¿Se produciría reacción al añadir unos cristales de I_2 a una disolución con Cl^- ? (0,5 puntos)

RESPUESTA

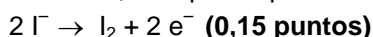
- a) El poder oxidante de una especie es su capacidad para oxidar a otra especie, reduciéndose ella misma. Por lo tanto, cuánto más positivo sea su potencial de reducción, mayor será su poder oxidante. **(0,2 puntos)**

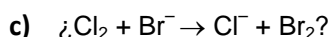
En este caso, la especie que actuaría como agente más oxidante es el Cl_2 : **(0,15 puntos)**



- b) La especie que se oxidaría más fácilmente será la que tenga más bajo su potencial de reducción. **(0,2 puntos)**

En este caso, la especie que tendría mayor tendencia a oxidarse es el I^- : **(0,15 puntos)**



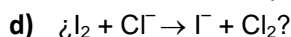


Para que las reacciones sean espontáneas se tiene que cumplir que ΔG sea menor que 0, y como $\Delta G = -nF\Delta\varepsilon$, $\Delta\varepsilon > 0$, es decir, $\varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) > 0$.

En este caso:

$$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) = \varepsilon^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \varepsilon^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = +1,36 - (+1,07) = +0,29 \text{ V (0,25 puntos)}$$

Como $\Delta\varepsilon^\circ > 0$, sí que se producirá una reacción espontánea entre Cl_2 y Br^- . (0,25 puntos)

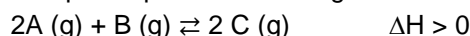


En este caso:

$$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) = \varepsilon^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - \varepsilon^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +0,53 - (+1,36) = -0,83 \text{ V (0,25 puntos)}$$

Como $\Delta\varepsilon^\circ < 0$, no se producirá una reacción espontánea al añadir el I_2 a la disolución de Cl^- . (0,25 puntos)

7. (2 puntos) En un recipiente de 5 L se introducen 3 moles de A y 2 moles de B, y se calienta todo a 200°C. La reacción que se produce es la siguiente:



- a) Si se sabe que ha reaccionado un 75% del reactivo A, calcule la K_c de la reacción. (1 punto)
 b) Proponga dos formas distintas de aumentar el rendimiento de esta reacción sin tener que añadir más cantidad de reactivos. (1 punto)

RESPUESTA

- a) Planteamiento del equilibrio:

	$2\text{A (g)} + \text{B (g)} \rightleftharpoons 2\text{C (g)}$			
mol Inicial	3	2	-	
mol equil.	$3-2x$	$2-x$	$2x$	Planteamiento: (0,2 puntos)

Cálculo de x: (0,2 puntos)

$$3 \text{ moles} \cdot 75/100 = 2,25 \text{ moles de A han reaccionado} \Rightarrow 2x = 2,25 \Rightarrow x = 1,125 \text{ mol}$$

Concentraciones en el equilibrio de cada especie:

$$[\text{A}] = 0,75 \text{ mol} / 5 \text{ L} = 0,15 \text{ M} \quad \text{(0,1 puntos)}$$

$$[\text{B}] = 0,875 \text{ mol} / 5 \text{ L} = 0,175 \text{ M} \quad \text{(0,1 puntos)}$$

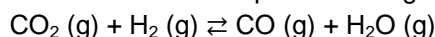
$$[\text{C}] = 2,25 \text{ mol} / 5 \text{ L} = 0,45 \text{ M} \quad \text{(0,1 puntos)}$$

Planteamiento y cálculo de K_c :

$$K_c = \frac{[\text{C}]^2}{[\text{A}]^2 [\text{B}]} = \frac{0,45^2}{0,15^2 \cdot 0,175} = 51,4 \quad \text{(0,3 puntos)}$$

- b) Se puntuará con **0,5 puntos cada una** de las propuestas. Posibles respuestas correctas:
Aumentar la temperatura de la reacción: Según el principio de Le Chatelier, si se aumenta la temperatura del sistema en equilibrio, éste compensará este efecto desplazándose en el sentido en el que se absorba calor. Como la reacción es endotérmica ($\Delta H > 0$), el equilibrio se desplazará hacia la derecha (\rightarrow), hacia la formación del producto C.
Aumentar la presión del sistema: Según el principio de Le Chatelier, cuando se aumenta la presión de un sistema en equilibrio, éste evolucionará para compensar el efecto desplazándose hacia donde haya un menor número de moles gaseosos. Hay 2 moles de producto por 3 moles de reactivos, así que aumentar la presión desplazará el equilibrio hacia la derecha (\rightarrow), hacia la formación de C. (El mismo efecto produciría una reducción del volumen del reactor).
Retirar producto C del medio de reacción: Según el principio de Le Chatelier, cuando disminuye la concentración de una de las sustancias que intervienen en el equilibrio, el sistema evoluciona desplazándose en el sentido de formación de esa sustancia. En este caso, al eliminar el C el sistema evolucionará hacia la derecha (\rightarrow), para aumentar su formación.

8. **(2 puntos)** El CO_2 y el H_2 reaccionan a altas temperaturas según el siguiente equilibrio:



En un reactor de 25 L se introducen 3 moles de CO_2 , 3 moles de H_2 , 5 moles de CO y 2 moles de agua, todo se calienta hasta 1000 K. La K_c a esa temperatura tiene un valor de 1,3.

- a) Justifique por qué esa mezcla no está en equilibrio y razone cómo evolucionará la reacción para alcanzarlo. (1 punto)
- b) Calcule las presiones parciales de cada compuesto en el equilibrio sabiendo que la suma de moles de CO y H_2O en el mismo es de 7,24. (1 punto)

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

RESPUESTA

- a) Cálculo de las concentraciones iniciales:

$$[\text{CO}_2] = 3 \text{ mol} / 25 \text{ L} = 0,12 \text{ M} \quad \text{(0,05 puntos)}$$

$$[\text{H}_2] = 3 \text{ mol} / 25 \text{ L} = 0,12 \text{ M} \quad \text{(0,05 puntos)}$$

$$[\text{CO}] = 5 \text{ mol} / 25 \text{ L} = 0,2 \text{ M} \quad \text{(0,05 puntos)}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 2 \text{ mol} / 25 \text{ L} = 0,08 \text{ M} \quad \text{(0,05 puntos)}$$

Cálculo del cociente de reacción con las concentraciones iniciales dadas:

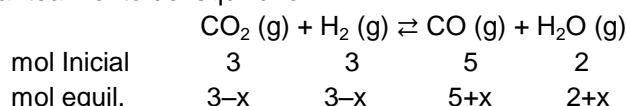
$$Q_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = \frac{0,2 \cdot 0,08}{0,12 \cdot 0,12} = 1,11 \quad \text{(0,2 puntos)}$$

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = 1,3$$

Como $Q_c \neq K_c$, la mezcla no está en equilibrio. (0,2 puntos)

Al ser $Q_c < K_c$, para alcanzar el equilibrio el valor de Q_c debe aumentar para igualarse a K_c . Para ello, las concentraciones de CO y H_2O deben aumentar y las de CO_2 y H_2 disminuir, por este motivo, el equilibrio se desplazará hacia la derecha (\rightarrow). (0,4 puntos)

- b) Planteamiento del equilibrio:



Cálculo de x:

$$5 + x + 2 + x = 7 + 2x = 7,24 \Rightarrow x = 0,12 \quad \text{(0,15 puntos)}$$

Moles de cada especie en el equilibrio:

$$n (\text{CO}_2) = 3 - x = 2,88 \text{ mol} \quad \text{(0,05 puntos)}$$

$$n (\text{H}_2) = 3 - x = 2,88 \text{ mol} \quad \text{(0,05 puntos)}$$

$$n (\text{CO}) = 5 + x = 5,12 \text{ mol} \quad \text{(0,05 puntos)}$$

$$n (\text{H}_2\text{O}) = 2 + x = 2,12 \text{ mol} \quad \text{(0,05 puntos)}$$

Cálculo de las presiones parciales: (0,1 puntos cada una)

$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{2,88 \cdot 0,082 \cdot 1000}{25} = 9,45 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{2,88 \cdot 0,082 \cdot 1000}{25} = 9,45 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}} = \frac{5,12 \cdot 0,082 \cdot 1000}{25} = 16,79 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2,12 \cdot 0,082 \cdot 1000}{25} = 6,95 \text{ atm}$$

(Nota: Si este apartado lo resuelven calculando la presión total y después calculando las presiones parciales usando fracciones molares, también se considerará correcto.)

9. **(2 puntos)** El etileno o eteno reacciona con F_2 para dar tetrafluoruro de carbono (CF_4) y fluoruro de hidrógeno, siendo todos ellos gases.

a) Escriba y ajuste la ecuación de la reacción de etileno con F_2 y calcule la entalpía molar estándar de dicho proceso. (1 punto)

b) Si queremos que se liberen 746 kJ en esta reacción, ¿se podrá conseguir partiendo de 7 g de etileno? ¿cuántos gramos de F_2 tendremos que añadir para que se liberen esos 746 kJ? (1 punto)

Datos: ΔH_f° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): etileno (g) = 52,3; CF_4 (g) = - 680,0; HF (g) = - 268,5.

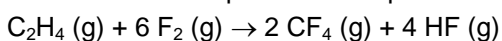
Masas atómicas: H = 1; C = 12; F = 19.

RESPUESTA

a) C_2H_4 (g) + 6 F_2 (g) \rightarrow 2 CF_4 (g) + 4 HF (g) **(0,5 puntos)**

(El fallo en la fórmula del etileno descontará 0,25 puntos)

Cálculo de la entalpía molar del proceso:



$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactivos})$$

$$\Delta H_r^\circ = 2 \Delta H_f^\circ (CF_4) + 4 \Delta H_f^\circ (HF) - \Delta H_f^\circ (C_2H_4) - 6 \Delta H_f^\circ (F_2)$$

$$\Delta H_r^\circ = 2 \cdot (-680) + 4 \cdot (-268,5) - 52,3 - 0$$

$$\Delta H_r^\circ = -2486,3 \text{ kJ} \text{ **(0,5 puntos)**}$$

(Nota: Si responden - 2486,3 kJ/mol de etileno también será correcto)

b) Cálculo de los moles de etileno para que se desprenda ese calor (- 746 kJ)

$$-746 \text{ kJ} / -2486,3 \text{ kJ/mol} = 0,3 \text{ mol de etileno} \text{ **(0,25 puntos)**}$$

Cálculo de los gramos necesarios de etileno:

$$0,3 \text{ mol de etileno} \times \frac{28 \text{ g de etileno}}{1 \text{ mol de etileno}} = 8,4 \text{ g de etileno se necesitan} \text{ **(0,15 puntos)**}$$

Por lo tanto, si partimos de 7 g **no** habrá suficiente etileno para liberar ese calor. **(0,1 punto)**

Alternativas: Los cálculos también se pueden hacer con los moles de etileno que hay en esos 7 g y comparar con los 0,3 mol necesarios, o también calculando cuánto calor se liberaría en la reacción de esos 7 g. En cualquier caso, esta parte del apartado b) debería sumar en total 0,5 puntos.

Cálculo de los moles de F_2 :

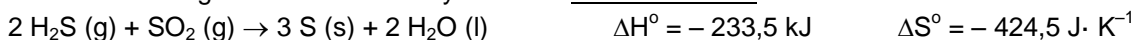
$$0,3 \text{ mol de etileno} \times \frac{6 \text{ mol de } F_2}{1 \text{ mol de etileno}} = 1,8 \text{ mol de } F_2 \text{ **(0,35 puntos)**}$$

Cálculo de los gramos de F_2 :

$$1,8 \text{ mol de } F_2 \times \frac{38 \text{ g de } F_2}{1 \text{ mol de } F_2} = 68,4 \text{ g de } F_2 \text{ se necesitan} \text{ **(0,15 puntos)**}$$

10. **(2 puntos)**

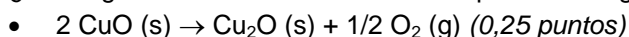
a) Considere las siguientes reacciones y conteste razonadamente a las cuestiones:



i) ¿Cuál de estas reacciones será espontánea a cualquier temperatura? (0,5 puntos)

ii) En la reacción que no es espontánea a cualquier temperatura, ¿por encima o por debajo de qué temperatura, en $^\circ\text{C}$, pasará a serlo? (0,75 puntos)

b) ¿Qué signo tendrá la variación de entropía en los siguientes procesos? Justifique la respuesta.



- La condensación de amoníaco gaseoso. (0,25 puntos)
- La disolución de yoduro de potasio en agua. (0,25 puntos)

RESPUESTA

a) i) Para que una reacción sea espontánea tendrá que cumplir que $\Delta G < 0$, o lo que es lo mismo, que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Para que esta expresión sea independiente de la temperatura, se tiene que cumplir que $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$. Por lo tanto, la reacción que cumple estas dos condiciones es: $2 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{O}_2 (\text{g})$. **(0,5 puntos)**

ii) La reacción que no es espontánea a cualquier temperatura es:



En este caso, $\Delta G = (-) - T(-) \Rightarrow$ Aquí para que $\Delta G < 0$, se tendrá que cumplir que $T < \frac{\Delta H}{\Delta S}$

$$\text{Así, } T < \frac{-233,5 \text{ kJ}}{-0,4245 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}} \Rightarrow T < 550 \text{ K} \quad \textbf{(0,65 puntos)}$$

Es decir, la reacción será espontánea siempre que la temperatura no supere los 277°C. **(0,1 puntos)**

b) $2 \text{CuO} (\text{s}) \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} (\text{s}) + 1/2 \text{O}_2 (\text{g})$

Para analizar la variación de entropía nos fijamos en la variación de moles gaseosos, ya que son los que suponen un mayor grado de desorden.

Hay 0,5 moles de gas en los productos y ningún mol de gas en los reactivos, por lo tanto, $\Delta S > 0$. **(0,25 puntos)**

La condensación de amoníaco gaseoso.

Este proceso consiste en: $\text{NH}_3 (\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3 (\text{l})$

La entropía (el desorden) de los diferentes estados de agregación de la materia varía según:

$$S^\circ_{\text{sólidos}} < S^\circ_{\text{líquidos}} < S^\circ_{\text{gases}}$$

En el caso de la condensación, la entropía disminuye al pasar de gas a líquido, por lo que la $\Delta S < 0$. **(0,25 puntos)**

La disolución de yoduro de potasio en agua.

El proceso: $\text{KI} (\text{s}) \rightarrow \text{K}^+ (\text{ac}) + \text{I}^- (\text{ac})$

Al disolver en agua el yoduro de potasio, que es una sal iónica, ésta se separa en sus iones, lo que hace que aumente la entropía (el desorden), por lo tanto, aquí $\Delta S > 0$. **(0,25 puntos)**

PUNTUACIÓN QUE SE OTORGARÁ A ESTE EJERCICIO: (véanse las distintas partes del examen)

Responda a 5 preguntas cualesquiera de entre las 10 propuestas. La calificación máxima de cada pregunta es de 2 puntos.

1. (2 puntos)

- a) Complete la siguiente tabla con el valor o los valores posibles para varias combinaciones de números cuánticos. Explique razonadamente el porqué de los valores que introduce. (1 punto)

	n	l	m_l	m_s
A		2	0	+1/2
B		0		-1/2
C	3		2	-1/2
D	2	1		+1/2

- b) ¿Qué combinación de números cuánticos (A-D) del apartado anterior sería posible para el electrón más energético de un elemento del grupo 17 en su estado fundamental? Indique de qué elemento se trataría y escriba su configuración electrónica completa en su estado fundamental. Justifique todas las respuestas. (1 punto)

2. (2 puntos) Razone si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- a) Las moléculas AlCl_3 y PCl_3 tienen la misma geometría y las dos son polares. (1 punto)
b) El anión S^{2-} tiene un radio iónico menor que el del anión Cl^- . (0,5 puntos)
c) Las siguientes especies son isoelectrónicas: K^+ , Ar y Cl^- . (0,5 puntos)

3. (2 puntos) En el laboratorio se encuentra una botella con una disolución de HNO_3 en cuya etiqueta se indica que es del 35% de riqueza en masa y que tiene una densidad de $1,12 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

- a) Calcule la concentración molar de la disolución de HNO_3 de la botella. (0,75 puntos)
b) Se quieren neutralizar 10 mL de esa disolución de HNO_3 , y para ello se añaden 300 mL de una disolución 0,25 M de NaOH . ¿Se ha logrado una neutralización exacta? Calcule el pH de la disolución resultante. (Suponga que los volúmenes son aditivos) (1,25 puntos)

Datos: Masas atómicas: H = 1, N = 14, O = 16.

4. (2 puntos)

- a) Se preparan dos disoluciones de la misma concentración de dos ácidos débiles monopróticos, HA y HB. Al analizar las concentraciones en cada equilibrio, se observa que la $[\text{A}^-]$ es menor que la $[\text{B}^-]$. ¿Cuál de los dos ácidos, HA o HB, será el ácido más débil? ¿Y cuál de ellos tendrá la K_a más grande? Razone la respuesta. (0,8 puntos)
b) Ordene de menor a mayor valor de pH las disoluciones acuosas de concentración 0,1 M de las siguientes sustancias: NaNO_2 , NH_4Cl , HNO_3 , NaCl , KOH . Razone la respuesta. (1,2 puntos)
Datos: $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_a(\text{HNO}_2) = 4,4 \cdot 10^{-4}$

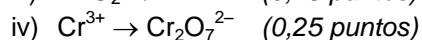
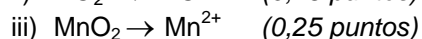
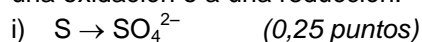
5. (2 puntos) A una muestra de latón (aleación de Zn^0 y Cu^0) se le añade ácido clorhídrico:

- a) ¿El ácido clorhídrico reaccionará con ambos metales? Razone la respuesta. Escriba y ajuste sólo la reacción o reacciones que se producirían de forma espontánea. (1 punto)
b) Al tratar 35 g de latón con ácido clorhídrico, se desprenden 5,2 L de hidrógeno gas, medidos a 760 mm Hg y 25°C . Calcule la composición de la aleación, exprésela como porcentaje en masa de Zn y de Cu. (1 punto)

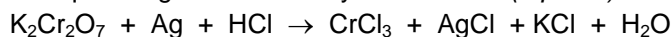
Datos: $\varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$. Masas atómicas: Zn = 65,4, Cu = 63,5. $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

6. (2 puntos)

a) Indique, justificando la respuesta, si las siguientes semirreacciones (no ajustadas) corresponden a una oxidación o a una reducción:

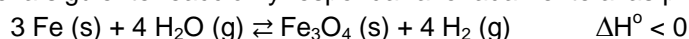


b) Ajuste la siguiente reacción por el método del ión-electrón, tanto en su forma iónica como molecular, e indique el agente oxidante y el reductor. (1 punto)



7. (2 puntos)

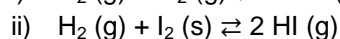
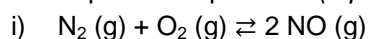
a) Considere la siguiente reacción y responda razonadamente a las preguntas planteadas:



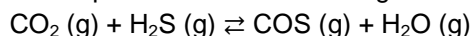
i) ¿Qué efecto tendría en el equilibrio un aumento de la temperatura? (0,5 puntos)

ii) Si se añade más H_2O , ¿el rendimiento de la reacción se verá afectado? ¿en qué sentido? (0,5 puntos)

b) ¿Cómo afectará al equilibrio de las siguientes reacciones un aumento de volumen del recipiente manteniendo la temperatura constante? ¿Este cambio modificará la K_c de las reacciones? Justifique las respuestas. (1 punto)



8. (2 puntos) En un recipiente de 3 L se introducen 15,4 g de CO_2 y una cantidad desconocida de H_2S , y se calienta todo a $425^\circ C$. El equilibrio que se establece es el siguiente:



Una vez alcanzado el equilibrio, la presión total del sistema es de 11,5 atm y hay 12 g de COS. Calcule:

a) Los gramos de H_2S que se introdujeron inicialmente. (1,2 puntos)

b) El valor de K_c y K_p a esa temperatura. (0,8 puntos)

Datos: Masas atómicas: C = 12, O = 16, S = 32, H = 1. $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

9. (2 puntos) La combustión de metanol líquido (CH_3OH) produce dióxido de carbono gaseoso y agua líquida, y la entalpía molar estándar de la reacción es de -726 kJ/mol .

a) Escriba y ajuste la ecuación de combustión del metanol. (0,5 puntos)

b) Calcule la entalpía molar de formación del metanol. (0,5 puntos)

c) Calcule la entropía de la reacción y justifique si la reacción será espontánea en condiciones estándar ($T = 298 \text{ K}$). (1 punto)

Datos: ΔH_f° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): $CO_2 (g) = -393,5$; $H_2O (l) = -285,8$

S° ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$): $CH_3OH (l) = 126,8$; $O_2 (g) = 205,1$; $CO_2 (g) = 213,8$; $H_2O (l) = 69,9$

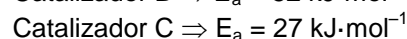
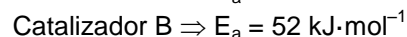
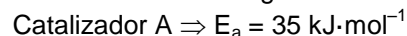
10. (2 puntos) La reacción química para la obtención de trióxido de azufre: $2 SO_2 (g) + O_2 (g) \rightarrow 2 SO_3 (g)$, es de tercer orden respecto al SO_2 y de primer orden respecto al O_2 . Responda a las siguientes cuestiones razonando las respuestas:

a) Escriba la expresión de la ecuación de velocidad e indique el orden global de la reacción. (0,5 puntos)

b) ¿Cómo se conseguiría aumentar más la velocidad de reacción, duplicando la concentración de SO_2 o la de O_2 ? (0,5 puntos)

c) ¿La velocidad de la reacción permanecerá constante en el transcurso de la reacción? (0,5 puntos)

d) Se determina la energía de activación para esta reacción con distintos catalizadores obteniéndose:



¿Cuál de estos catalizadores habría que usar para que la reacción vaya más rápida? (0,5 puntos)

CRITERIOS ESPECÍFICOS DE CORRECCIÓN

- Las puntuaciones máximas figuran en los apartados de cada pregunta y sólo se podrán alcanzar cuando la solución sea correcta y el resultado esté convenientemente razonado.
- En los problemas donde haya que resolver varios apartados en los que la solución numérica obtenida en uno de ellos sea imprescindible para resolver el siguiente, se puntuará éste independientemente del resultado anterior, salvo que el resultado sea incoherente.
- En caso de error algebraico sólo se penalizará gravemente una solución incorrecta cuando sea incoherente; si la solución es coherente, el error se penalizará con 0,25 puntos como máximo.
- Se exigirá que los resultados de los distintos ejercicios sean obtenidos paso a paso y que estén debidamente razonados.
- Los errores de formulación se podrán penalizar con hasta 0,25 puntos por fórmula, pero en ningún caso se podrá obtener una puntuación negativa.

1. (2 puntos)

- a) Complete la siguiente tabla con el valor o los valores posibles para varias combinaciones de números cuánticos. Explique razonadamente el porqué de los valores que introduce. (1 punto)

	n	l	m_l	m_s
A		2	0	+1/2
B		0	0	-1/2
C	3	2	2	-1/2
D	2	1		+1/2

- b) ¿Qué combinación de números cuánticos (A-D) del apartado anterior sería posible para el electrón más energético de un elemento del grupo 17 en su estado fundamental? Indique de qué elemento se trataría y escriba su configuración electrónica completa en su estado fundamental. Justifique todas las respuestas. (1 punto)

RESPUESTA

- a) **Combinación A** \Rightarrow Como $l = 2$ y los valores de $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$, n podría ser 3 o superior. Si contestan sólo $n = 3$ se considerará correcto. **(0,25 puntos)**
Combinación B \Rightarrow Si $l = 0$, como los valores de $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$, n podría tener un valor igual o superior a 1. Si contestan sólo $n = 1$ se considerará correcto. Por otro lado, como $m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$, $m_l = 0$. **(0,25 puntos)**
Combinación C \Rightarrow Si $n = 3$, el valor de $l = 0, 1$ y 2 . Sin embargo, al ser $m_l = 2$, como $m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$, sólo es posible que $l = 2$. **(0,25 puntos)**
Combinación D \Rightarrow Como $l = 1$, y $m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$, los valores posibles de $m_l = -1, 0$ y $+1$. **(0,25 puntos)**

	n	l	m_l	m_s
A	≥ 3	2	0	+1/2
B	≥ 1	0	0	-1/2
C	3	2	2	-1/2
D	2	1	-1, 0, +1	+1/2

- b) Los elementos del grupo 17 son los halógenos, y tienen una configuración electrónica de su capa más externa que es $ns^2 np^5$. Por lo tanto, el electrón más energético se colocaría en un orbital p, que corresponde a un valor de $l = 1$. La única combinación que cumple con ese valor es la D. **(0,4 puntos)**
Como $n = 2$, sería el halógeno perteneciente al 2º periodo, por lo tanto, es el **flúor**. **(0,4 puntos)**
Su configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^5$. **(0,2 puntos)**

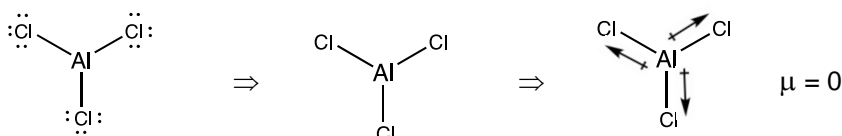
2. **(2 puntos)** Razone si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:
- Las moléculas AlCl_3 y PCl_3 tienen la misma geometría y las dos son polares. (1 punto)
 - El anión S^{2-} tiene un radio iónico menor que el del anión Cl^- . (0,5 puntos)
 - Las siguientes especies son isoelectrónicas: K^+ , Ar y Cl^- . (0,5 puntos)

RESPUESTA

- a) **Falso.**

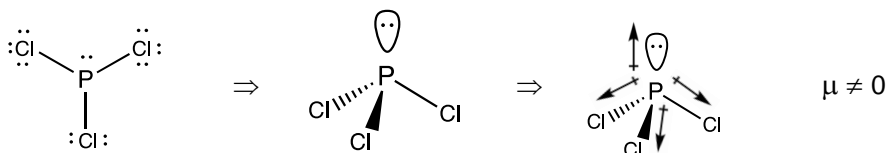
El AlCl_3 tiene una geometría triangular plana. **(0,25 puntos)**

En esta molécula, aunque los enlaces Al-Cl son polares, debido a su geometría, la suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces da un valor de cero, por lo que la molécula no es polar. **(0,25 puntos)**



El PCl_3 tiene una geometría de pirámide trigonal. **(0,25 puntos)**

Los enlaces P-Cl son polares, además, debido a la geometría de la molécula la suma vectorial de todos los momentos dipolares da un valor distinto de cero, por lo que la molécula es polar. **(0,25 puntos)**

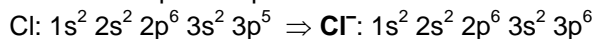
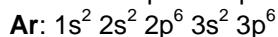
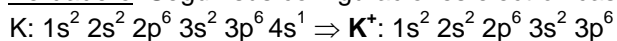


- b) **Falso.** Los dos elementos se sitúan en el 3º periodo de la tabla periódica, y el radio atómico disminuye al avanzar en un periodo, por lo que el radio atómico del S será mayor que el del Cl. **(0,2 puntos)**

Por otro lado, un anión tiene un radio mayor que el átomo neutro del que procede. Esta diferencia de tamaño es mayor cuanto mayor es la carga negativa del anión. Así, el radio del anión S^{2-} es mayor que el del S, y el radio del Cl^- es mayor que el del Cl. **(0,2 puntos)** En consecuencia, el anión S^{2-} tendrá un radio iónico mayor que el Cl^- . **(0,1 puntos)**

Nota: La justificación también puede hacerse basándose en que los dos iones son isoelectrónicos y que la carga nuclear es mayor en el Cl que en el S, por lo que los electrones serán atraídos más intensamente por el núcleo en el caso del Cl^- , siendo éste el que tenga un menor radio iónico.

- c) **Verdadero.** Según sus configuraciones electrónicas:



Por lo tanto, todas las especies tienen la misma configuración electrónica con 18 electrones, son isoelectrónicas. **(0,5 puntos)**

3. **(2 puntos)** En el laboratorio se encuentra una botella con una disolución de HNO_3 en cuya etiqueta se indica que es del 35% de riqueza en masa y que tiene una densidad de $1,12 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

a) Calcule la concentración molar de la disolución de HNO_3 de la botella. (0,75 puntos)

b) Se quieren neutralizar 10 mL de esa disolución de HNO_3 , y para ello se añaden 300 mL de una disolución 0,25 M de NaOH. ¿Se ha logrado una neutralización exacta? Calcule el pH de la disolución resultante. (Suponga que los volúmenes son aditivos) (1,25 puntos)

Datos: Masas atómicas: H = 1, N = 14, O = 16.

RESPUESTA

- a) Cálculo de la concentración de HNO₃: **(0,75 puntos)**

$$\frac{35 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g disolución}} \times \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3} \times \frac{1,12 \text{ g disolución}}{1 \text{ mL disolución}} \times \frac{1000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 6,22 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

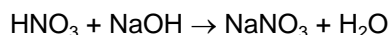
$$[\text{HNO}_3] = 6,22 \text{ M}$$

- b) Cálculo de las cantidades iniciales **(0,25 puntos)**

$$6,22 \text{ M} = n / 0,01 \text{ L} \Rightarrow n = 0,062 \text{ mol de HNO}_3$$

$$0,25 \text{ M} = n / 0,3 \text{ L} \Rightarrow n = 0,075 \text{ mol de NaOH}$$

Determinación del reactivo limitante (o del que está en exceso) **(0,25 puntos)**



1 mol de HNO₃ reacciona con 1 mol de NaOH. 0,075 moles de NaOH consumirían 0,075 moles de HNO₃, pero no hay suficiente, por lo que el HNO₃ es el reactivo limitante y el NaOH estaría en exceso. Por lo tanto, no se ha logrado una neutralización exacta.

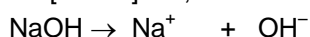
Cantidad de NaOH que queda sin reaccionar. **(0,25 puntos)**

$$0,062 \text{ mol de HNO}_3 \times \frac{1 \text{ mol de NaOH}}{1 \text{ mol de HNO}_3} = 0,062 \text{ mol de NaOH reaccionan.}$$

$$0,075 \text{ mol} - 0,062 \text{ mol} = 0,013 \text{ mol de NaOH quedan sin reaccionar.}$$

Cálculo del pH. **(0,5 puntos)**

$$\text{Volumen total} = 0,31 \text{ L} \Rightarrow [\text{NaOH}] = 0,013 \text{ mol} / 0,31 \text{ L} = 0,041 \text{ M}$$



$$\text{Conc. Inicial} \quad 0,041 \quad - \quad -$$

$$\text{Conc. Final} \quad - \quad 0,041 \quad 0,041$$

$$\text{Cálculo del pOH: } \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]; \text{ pOH} = 1,38$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14; \text{ así } \text{pH} = 14 - 1,38 = 12,62$$

4. **(2 puntos)**

- a) Se preparan dos disoluciones de la misma concentración de dos ácidos débiles monoproticos, HA y HB. Al analizar las concentraciones en cada equilibrio, se observa que la [A⁻] es menor que la [B⁻]. ¿Cuál de los dos ácidos, HA o HB, será el ácido más débil? ¿Y cuál de ellos tendrá la K_a más grande? Razone la respuesta. **(0,8 puntos)**
- b) Ordene de menor a mayor valor de pH las disoluciones acuosas de concentración 0,1 M de las siguientes sustancias: NaNO₂, NH₄Cl, HNO₃, NaCl, KOH. Razone la respuesta. **(1,2 puntos)**
Datos: K_b (NH₃) = 1,8·10⁻⁵; K_a (HNO₂) = 4,4·10⁻⁴

RESPUESTA

- a) Los ácidos débiles sólo se disocian parcialmente, y lo hacen según su grado de disociación:

$$\alpha = \text{cantidad reactivo disociado} / \text{cantidad inicial de reactivo}$$

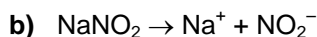
Cuánto menor es el grado de disociación, más débil es un ácido y más pequeña será su K_a.

(0,3 puntos)

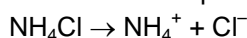
La cantidad inicial de reactivos es la misma en los dos casos por ser disoluciones de la misma concentración, y la cantidad de reactivo disociado vendrá dada por [A⁻] y [B⁻]. Como [A⁻] < [B⁻], el grado de disociación de HA será menor, por lo tanto, el ácido más débil será HA. **(0,25 puntos)**

De la misma forma, al tener HB un mayor grado de disociación, su K_a será mayor. **(0,25 puntos)**

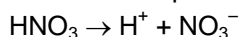
Nota: Si la explicación se hace planteando los equilibrios y analizando las K_a de cada ácido, también será correcto.



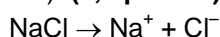
El catión Na^+ procede de una base fuerte y no se hidroliza. Sin embargo, el anión NO_2^- es la base conjugada del HNO_2 (ácido débil) y se hidroliza ($\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{OH}^-$), dándole a la disolución un pH básico (pH > 7). **(0,25 puntos)**



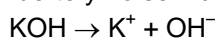
El anión Cl^- procede de un ácido fuerte y no se hidroliza. Sin embargo, el catión NH_4^+ es el ácido conjugado del NH_3 (base débil) y se hidroliza ($\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$) dándole a la disolución un pH ácido (pH < 7). **(0,25 puntos)**



El HNO_3 es un ácido fuerte, estará totalmente dissociado y su disolución tendrá un pH ácido (pH < 7). **(0,1 puntos)**



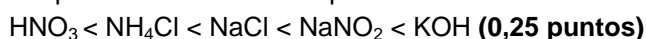
El catión Na^+ procede de una base fuerte y no se hidroliza. El anión Cl^- procede de un ácido fuerte y no se hidroliza. La disolución tendrá un pH neutro (pH = 7). **(0,25 puntos)**



El KOH es una base fuerte, estará totalmente dissociada, y su disolución tendrá un pH básico (pH > 7). **(0,1 puntos)**

La disolución del ácido fuerte (HNO_3) será la disolución ácida de menor pH, y la disolución de base fuerte (KOH) será la disolución básica de mayor pH.

Así por orden creciente de pH:



5. **(2 puntos)** A una muestra de latón (aleación de Zn^0 y Cu^0) se le añade ácido clorhídrico:

a) ¿El ácido clorhídrico reaccionará con ambos metales? Razone la respuesta. Escriba y ajuste sólo la reacción o reacciones que se producirían de forma espontánea. *(1 punto)*

b) Al tratar 35 g de latón con ácido clorhídrico, se desprenden 5,2 L de hidrógeno gas, medidos a 760 mm Hg y 25 °C. Calcule la composición de la aleación, exprésela como porcentaje en masa de Zn y de Cu. *(1 punto)*

Datos: $\varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$. Masas atómicas: Zn = 65,4, Cu = 63,5. R = 0,082 atm L mol⁻¹ K⁻¹

RESPUESTA

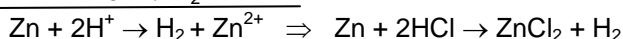
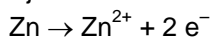
a) Para que haya una reacción espontánea se tiene que cumplir que ΔG sea menor que 0, y como $\Delta G = -nF\Delta\varepsilon$, $\Delta\varepsilon > 0$, es decir, $\varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) > 0$.

Si el HCl reaccionara con el Zn: ¿ $\text{Zn} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$?

$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) = \varepsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varepsilon^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,0 - (-0,76) = +0,76 \text{ V}$ **(0,2 puntos)**

Como $\Delta\varepsilon^\circ > 0$, se producirá una reacción espontánea entre la disolución de ácido clorhídrico y el Zn del latón. **(0,2 puntos)**

Ajuste de la reacción: **(0,2 puntos)**



Nota: No hace falta que hagan un ajuste por el método del ión-electrón y tampoco que escriban la ecuación molecular, si el ajuste iónico es correcto se darán los 0,2 puntos.

Si el HCl reaccionara con el Cu: ¿ $\text{Cu} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2$?

$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) = \varepsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,0 - (+0,34) = -0,34 \text{ V}$ **(0,2 puntos)**

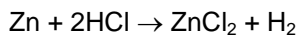
Como $\Delta\varepsilon^\circ < 0$, no se producirá reacción entre el ácido clorhídrico y el Cu del latón. **(0,2 puntos)**

b) Cálculo de la cantidad de moles de H₂ gas liberados:

$$760 \text{ mm Hg} = 1 \text{ atm}$$

$$PV = nRT \Rightarrow n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \cdot 5,2}{0,082 \cdot 298} = 0,21 \text{ mol H}_2 \text{ (0,3 puntos)}$$

Cantidad de Zn que habrá reaccionado para producir los 0,21 mol de H₂:



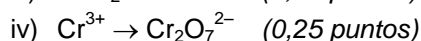
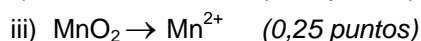
$$0,21 \text{ mol de H}_2 \times \frac{1 \text{ mol de Zn}}{1 \text{ mol de H}_2} \times \frac{65,4 \text{ g de Zn}}{1 \text{ mol de Zn}} = 13,7 \text{ g de Zn han reaccionado (0,4 puntos)}$$

Composición del latón:

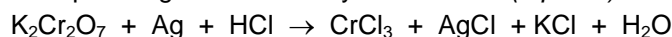
$$\frac{13,7 \text{ g de Zn}}{35 \text{ g de latón}} \times 100 = 39\% \text{ de Zn, y por lo tanto } 61\% \text{ de Cu. (0,3 puntos)}$$

6. (2 puntos)

a) Indique, justificando la respuesta, si las siguientes semirreacciones (no ajustadas) corresponden a una oxidación o a una reducción:



b) Ajuste la siguiente reacción por el método del ión-electrón, tanto en su forma iónica como molecular, e indique el agente oxidante y el reductor. (1 punto)



RESPUESTA

a) i) $\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$

El azufre pasa de S(0) a S(VI), el azufre aumenta su número de oxidación, pierde electrones, por lo tanto, se trata de una oxidación. (0,25 puntos)

ii) $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}$

El nitrógeno pasa de N(III) a N(II), el nitrógeno disminuye su número de oxidación, gana electrones, por lo tanto, se trata de una reducción. (0,25 puntos)

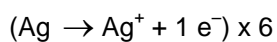
iii) $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}^{2+}$

El manganeso pasa de Mn(IV) a Mn(II), el manganeso disminuye su número de oxidación, gana electrones, por lo tanto, se trata de una reducción. (0,25 puntos)

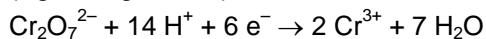
iv) $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

El cromo pasa de Cr(III) a Cr(VI), el cromo aumenta su número de oxidación, pierde electrones, por lo tanto, se trata de una oxidación. (0,25 puntos)

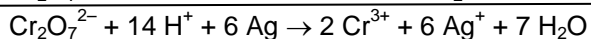
b) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Ag} + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{AgCl} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$



(0,2 puntos)

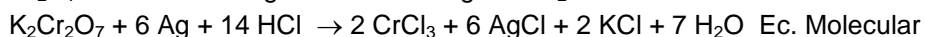


(0,2 puntos)



Ec. Iónica

(0,2 puntos)



Ec. Molecular

(0,2 puntos)

La Ag pierde electrones, se oxida, por tanto, es el agente reductor.

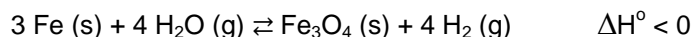
(0,1 puntos)

El $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ gana electrones, se reduce, por tanto, es el agente oxidante.

(0,1 puntos)

7. (2 puntos)

a) Considere la siguiente reacción y responda razonadamente a las preguntas planteadas:



- ¿Qué efecto tendría en el equilibrio un aumento de la temperatura? (0,5 puntos)
- Si se añade más H₂O, ¿el rendimiento de la reacción se verá afectado? ¿en qué sentido? (0,5 puntos)

b) ¿Cómo afectará al equilibrio de las siguientes reacciones un aumento de volumen del recipiente manteniendo la temperatura constante? ¿Este cambio modificará la K_c de las reacciones? Justifique las respuestas. (1 punto)

- N₂ (g) + O₂ (g) ⇌ 2 NO (g)
- H₂ (g) + I₂ (s) ⇌ 2 HI (g)

RESPUESTA

a) $3 \text{ Fe (s)} + 4 \text{ H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (s)} + 4 \text{ H}_2 \text{ (g)} \quad \Delta H^\circ < 0$

- Principio de Le Chatelier.* Si se aumenta la temperatura del sistema en equilibrio, éste compensará este efecto desplazándose en el sentido en el que absorba el calor. **(0,2 puntos)**

Aplicación: Como la reacción es exotérmica ($\Delta H < 0$), el equilibrio se desplazará hacia la izquierda (\leftarrow), hacia la formación de los reactivos. **(0,3 puntos)**

- Principio de Le Chatelier.* Si aumenta la cantidad de alguno de los reactivos, el equilibrio evoluciona para compensar este efecto, por lo que se desplazará en el sentido en el que se disminuya la cantidad del mismo. **(0,2 puntos)**

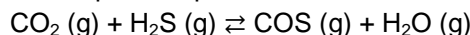
Aplicación: Si se añade más cantidad de H₂O el equilibrio se desplazará hacia la derecha (\rightarrow), hacia la formación de los productos. Por lo tanto, el rendimiento sí se verá afectado, en este caso, el rendimiento aumentará. **(0,3 puntos)**

b) Aumentar el volumen (sin variación de la temperatura), es equivalente a disminuir la presión. Según el principio de Le Chatelier, cuando se disminuye la presión de un sistema en equilibrio, éste evolucionará para compensar el efecto desplazándose hacia donde haya un mayor número de moles gaseosos. **(0,25 puntos)**

- N₂ (g) + O₂ (g) ⇌ 2 NO (g) ⇒ En el producto hay 2 moles gaseosos y en los reactivos también hay 2 moles gaseosos. Como hay el mismo número de moles gaseosos a ambos lados, la modificación del volumen no va a afectar a la posición del equilibrio. **(0,25 puntos)**
- H₂ (g) + I₂ (s) ⇌ 2 HI (g) ⇒ En el producto hay 2 moles gaseosos mientras que en los reactivos sólo hay 1 mol gaseoso, así que al aumentar el volumen, el equilibrio se desplazará hacia la derecha (\rightarrow), hacia la formación de más HI. **(0,25 puntos)**

La K_c de las reacciones no se modificará por un cambio del volumen, las constantes de equilibrio solo dependen de la temperatura. **(0,25 puntos)**

8. (2 puntos) En un recipiente de 3 L se introducen 15,4 g de CO₂ y una cantidad desconocida de H₂S, y se calienta todo a 425 °C. El equilibrio que se establece es el siguiente:



Una vez alcanzado el equilibrio, la presión total del sistema es de 11,5 atm y hay 12 g de COS. Calcule:

- Los gramos de H₂S que se introdujeron inicialmente. (1,2 puntos)
- El valor de K_c y K_p a esa temperatura. (0,8 puntos)

Datos: Masas atómicas: C = 12, O = 16, S = 32, H = 1. R = 0,082 atm L mol⁻¹ K⁻¹

RESPUESTA

a) Moles iniciales de CO₂:

$$15,4 \text{ g} / 44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,35 \text{ mol iniciales de CO}_2 \text{ (0,15 puntos)}$$

Cálculo de moles de COS en el equilibrio:

$$\text{moles COS} = x = 12 \text{ g} / 60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,2 \text{ mol de COS (0,15 puntos)}$$

Planteamiento del equilibrio:

	$\text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{S (g)} \rightleftharpoons \text{COS (g)} + \text{H}_2\text{O (g)}$				
mol Inicial	0,35	y	-	-	
mol equil.	0,35-x	y-x	x	x	Planteamiento: (0,4 puntos)
mol equil.	0,15	y-0,2	0,2	0,2	

$$\text{En el equilibrio: } P = 11,5 \text{ atm} \Rightarrow PV = nRT \Rightarrow n = \frac{PV}{RT} = \frac{11,5 \cdot 3}{0,082 \cdot 698} = 0,6 \text{ mol totales}$$

$$\text{Moles totales: } n_T = 0,15 + y - 0,2 + 0,2 + 0,2 = 0,35 + y = 0,6 \Rightarrow y = 0,25 \text{ (0,35 puntos)}$$

Moles iniciales de H₂S = 0,25 mol

$$0,25 \text{ mol} \times 34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 8,5 \text{ g de H}_2\text{S (0,15 puntos)}$$

b) Concentraciones en el equilibrio de cada especie:

$$[\text{CO}_2] = 0,15 \text{ mol} / 3 \text{ L} = 0,05 \text{ M (0,05 puntos)}$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = 0,05 \text{ mol} / 3 \text{ L} = 0,017 \text{ M (0,05 puntos)}$$

$$[\text{COS}] = 0,2 \text{ mol} / 3 \text{ L} = 0,067 \text{ M (0,05 puntos)}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 0,2 \text{ mol} / 3 \text{ L} = 0,067 \text{ M (0,05 puntos)}$$

Planteamiento y cálculo de K_c:

$$K_c = \frac{[\text{COS}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2\text{S}]} = \frac{0,067 \cdot 0,067}{0,05 \cdot 0,017} = 5,28 \quad \text{(0,3 puntos)}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \Rightarrow \text{Como } \Delta n = 2 - 2 = 0 \quad K_p = K_c = 5,28 \quad \text{(0,3 puntos)}$$

9. **(2 puntos)** La combustión de metanol líquido (CH₃OH) produce dióxido de carbono gaseoso y agua líquida, y la entalpía molar estándar de la reacción es de -726 kJ/mol.

a) Escriba y ajuste la ecuación de combustión del metanol. (0,5 puntos)

b) Calcule la entalpía molar de formación del metanol. (0,5 puntos)

c) Calcule la entropía de la reacción y justifique si la reacción será espontánea en condiciones estándar (T = 298 K). (1 punto)

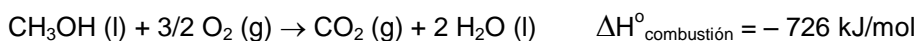
Datos: ΔH_f^o (kJ·mol⁻¹): CO₂ (g) = -393,5; H₂O (l) = -285,8

S^o (J·mol⁻¹·K⁻¹): CH₃OH (l) = 126,8; O₂ (g) = 205,1; CO₂ (g) = 213,8; H₂O (l) = 69,9

RESPUESTA

a) $\text{CH}_3\text{OH (l)} + 3/2 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)} + 2 \text{ H}_2\text{O (l)} \text{ (0,5 puntos)}$

b) Cálculo de la entalpía de formación de metanol:



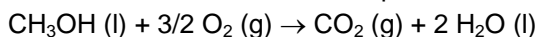
$$\Delta H^\circ_{\text{combustión}} = \sum \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactivos})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{combustión}} = \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) + 2 \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{OH}) - 3/2 \Delta H_f^\circ (\text{O}_2)$$

$$\Delta H^\circ_{\text{combustión}} = -726 \text{ kJ/mol} = (-393,5) + 2 \cdot (-285,8) - \Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{OH}) - 0$$

$$\text{Despejando: } \Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{OH}) = -239,1 \text{ kJ/mol (0,5 puntos)}$$

c) Cálculo de la variación de entropía:



$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = \sum S^\circ (\text{productos}) - \sum S^\circ (\text{reactivos})$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = S^\circ (\text{CO}_2) + 2 S^\circ (\text{H}_2\text{O}) - S^\circ (\text{CH}_3\text{OH}) - 3/2 S^\circ (\text{O}_2)$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = 213,8 + 2 \cdot (69,9) - 126,8 - 3/2 \cdot (205,1) = -80,85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (0,5 puntos)}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = -80,85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -0,0808 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_r = \Delta H^\circ_r - T \Delta S^\circ_r \Rightarrow \Delta G^\circ_r = -726 \text{ kJ} - [298 \text{ K} \cdot (-0,0808 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1})] = -701,9 \text{ kJ}$$

Como $\Delta G^\circ_r < 0$, el proceso es espontáneo. **(0,5 puntos)**

10. **(2 puntos)** La reacción química para la obtención de trióxido de azufre: $2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{SO}_3 (\text{g})$, es de tercer orden respecto al SO_2 y de primer orden respecto al O_2 . Responda a las siguientes cuestiones razonando las respuestas:

a) Escriba la expresión de la ecuación de velocidad e indique el orden global de la reacción. *(0,5 puntos)*

b) ¿Cómo se conseguiría aumentar más la velocidad de reacción, duplicando la concentración de SO_2 o la de O_2 ? *(0,5 puntos)*

c) ¿La velocidad de la reacción permanecerá constante en el transcurso de la reacción? *(0,5 puntos)*

d) Se determina la energía de activación para esta reacción con distintos catalizadores obteniéndose:

$$\text{Catalizador A} \Rightarrow E_a = 35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Catalizador B} \Rightarrow E_a = 52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Catalizador C} \Rightarrow E_a = 27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

¿Cuál de estos catalizadores habría que usar para que la reacción vaya más rápida? *(0,5 puntos)*

RESPUESTA

a) Expresión de la velocidad: $v = k [\text{SO}_2]^3 [\text{O}_2]$ **(0,25 puntos)**

El orden global es la suma de los órdenes parciales de cada reactivo, por lo tanto, en este caso es 4 (3 + 1). **(0,25 puntos)**

b) Utilizando la expresión de la ecuación de velocidad:

$$v' = k [2 \cdot \text{SO}_2]^3 [\text{O}_2] = 8 \cdot k [\text{SO}_2]^3 [\text{O}_2] = 8 v$$

$$v' = k [\text{SO}_2]^3 [2 \cdot \text{O}_2] = 2 \cdot k [\text{SO}_2]^3 [\text{O}_2] = 2 v$$

Se ve que al duplicar la $[\text{SO}_2]$ la velocidad de la reacción se multiplica por 8, mientras que al duplicar la $[\text{O}_2]$ se duplica. Por lo tanto, lo más efectivo sería duplicar la $[\text{SO}_2]$. **(0,5 puntos)**

Nota: No hace falta calcular la relación entre velocidades para dar la respuesta por correcta, siempre que la explicación deje claro que al estar $[\text{SO}_2]$ elevada al cubo tendrá más influencia en la velocidad de la reacción.

c) No, la velocidad de la reacción irá disminuyendo durante el transcurso de la reacción ya que van disminuyendo las concentraciones de los reactivos, y la ecuación de la velocidad depende de ellas. **(0,5 puntos)**

d) La velocidad de una reacción aumentará si transcurre por el camino que tenga la energía de activación más baja. Por lo tanto, el catalizador C es el que hará que la reacción vaya más rápida. **(0,5 puntos)**

Otra explicación puede hacerse a partir de la ecuación de Arrhenius. Esta ecuación establece la relación entre la constante de velocidad y la energía de activación, $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$, si la E_a disminuye, el valor de k aumenta, y con ello la velocidad de reacción.

PUNTUACIÓN QUE SE OTORGARÁ A ESTE EJERCICIO: (véanse las distintas partes del examen)

Responda a 5 preguntas cualesquiera de entre las 10 propuestas. La calificación máxima de cada pregunta es de 2 puntos.

1. **(2 puntos)**

- a) Se preparan en el laboratorio disoluciones acuosas de las sales: NH_4NO_3 y NaCN . Escriba la ecuación química de la disociación de cada sal en agua y explique, justificadamente, si las disoluciones tendrán un carácter ácido, básico o neutro. (1 punto)
- b) Se tiene 1 L de una disolución de HCl de $\text{pH} = 2$, ¿qué volumen de disolución habría que tener para que su pH aumente en una unidad? (1 punto)

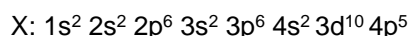
Datos: $K_a(\text{HCN}) = 6,1 \times 10^{-10}$; $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \times 10^{-5}$

2. **(2 puntos)** El producto de solubilidad del fluoruro de calcio es $K_{ps} = 3,4 \times 10^{-11}$.

- a) Escriba el equilibrio de solubilidad del fluoruro de calcio y calcule la concentración, en mol / L, de los iones calcio y fluoruro en una disolución saturada. (1 punto)
- b) ¿Qué volumen de agua se necesitaría para conseguir una disolución saturada al disolver 1 g de fluoruro de calcio? (0,5 puntos)
- c) Determine la solubilidad del fluoruro de calcio en una disolución 0,5 M de fluoruro de potasio. Considere que el fluoruro de potasio está totalmente disociado. (0,5 puntos)

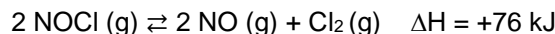
Datos: Masas atómicas: Ca = 40; F = 19.

3. **(2 puntos)** Un elemento tiene la siguiente configuración electrónica en su estado fundamental:



- a) Identifique de qué elemento se trata, indicando además el grupo y el periodo al que pertenece. (0,5 puntos)
- b) Indique razonadamente el tipo de ión, anión o catión, que formará con mayor facilidad este elemento y la configuración electrónica del ión formado. (0,5 puntos)
- c) ¿Alguna de estas configuraciones electrónicas representa un estado excitado del elemento X? Razone la respuesta. (0,5 puntos)
- i) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{11} 4p^5$
- ii) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9 4p^5 5s^1$
- d) Justifique si los siguientes números cuánticos (n , l , m_l , m_s) pueden corresponder a algún electrón alojado en el orbital 4p de este elemento: (0,5 puntos)
- i) (4, 1, -1, -1/2) ii) (4, 1, 2, +1/2) iii) (4, 0, 0, -1/2) iv) (4, 2, 0, +1/2) v) (4, 1, 1, +1/2)

4. **(2 puntos)** Considere la siguiente reacción de descomposición del NOCl:



¿Qué efecto tendrán sobre el equilibrio las siguientes acciones? Justifique las respuestas:

- a) Añadir más Cl_2 al recipiente de la reacción. (0,5 puntos)
- b) Un aumento de la temperatura. (0,5 puntos)
- c) Un aumento de la presión total. (0,5 puntos)
- d) Añadir un catalizador. (0,5 puntos)

5. **(2 puntos)** Teniendo en cuenta los siguientes potenciales de reducción estándar:

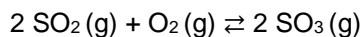


Conteste a las siguientes preguntas razonando la respuesta:

- a) ¿Qué semisistema es el más oxidante y cuál es el más reductor? (1 punto)
- b) ¿Se podría disolver Cu con ácido clorhídrico? (0,5 puntos)
- c) ¿Qué ocurriría al introducir unas virutas de hierro en una disolución de sulfato de cobre(II)? (0,5 puntos)

6. **(2 puntos)** Considerando las siguientes moléculas: CO_2 y NCl_3 .
- Represente sus estructuras de Lewis. (0,5 puntos)
 - Prediga su geometría según la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV) e indique el valor previsible del ángulo de enlace. (1 punto)
 - Razonar si cada una de esas moléculas será polar o apolar. (0,5 puntos)
7. **(2 puntos)** En la combustión de 2,5 g de benceno (C_6H_6) líquido se obtienen dióxido de carbono gas y agua líquida. El calor que se libera en este proceso, llevado a cabo a presión constante de 1 atm y 298 K, es de 104,8 kJ.
- Escriba y ajuste la ecuación de combustión de benceno y calcule la entalpía molar estándar de combustión del mismo. (1 punto)
 - Usando los datos proporcionados, calcule la entalpía de formación del hidrocarburo en esas condiciones de presión y temperatura. (0,5 puntos)
 - ¿Qué signo tendrá la variación de entropía de la combustión de benceno? (0,5 puntos)
- Datos: ΔH_f° (kJ/mol): CO_2 (g) = - 393,5; H_2O (l) = - 285,8. Masas atómicas: C = 12, H = 1.

8. **(2 puntos)** Se introducen 2 mol de dióxido de azufre y 2 mol de oxígeno molecular en un recipiente de 8 L y la mezcla se calienta a 730 °C, produciéndose trióxido de azufre.



Si cuando se alcanza el equilibrio quedan 0,25 mol de dióxido de azufre, calcule:

- Los gramos de trióxido de azufre en el equilibrio. (0,75 puntos)
- Las constantes K_c y K_p para este equilibrio. (1,25 puntos)

Datos: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Masas atómicas: S = 32; O = 16.

9. **(2 puntos)** Considere la siguiente reacción:



- Ajuste la ecuación iónica por el método del ión-electrón y escriba la ecuación molecular completa. Indique el agente oxidante y el reductor. (1 punto)
- Si partimos de una muestra de 20 g de sulfato de hierro(II) con una pureza del 85%, ¿cuántos gramos de sulfato de hierro(III) se obtendrán si el rendimiento de la reacción ha sido del 70%? (1 punto)

Datos: Masas atómicas: Fe = 56; S = 32; O = 16.

10. **(2 puntos)** Se toman 50 mL de una disolución 0,6 M de HCl y se diluyen hasta 75 mL. La disolución resultante necesitó de 40 mL de una disolución de NaOH para su neutralización.
- Calcule la concentración final de la disolución de HCl. (0,5 puntos)
 - Calcule la concentración de la disolución de NaOH. (0,5 puntos)
 - Calcule el pH de la disolución obtenida al mezclar 25 mL de la disolución de HCl y 20 mL de la de NaOH. (1 punto)

CRITERIOS ESPECÍFICOS DE CORRECCIÓN

- Las puntuaciones máximas figuran en los apartados de cada pregunta y sólo se podrán alcanzar cuando la solución sea correcta y el resultado esté convenientemente razonado.
- En los problemas donde haya que resolver varios apartados en los que la solución numérica obtenida en uno de ellos sea imprescindible para resolver el siguiente, se puntuará éste independientemente del resultado anterior, salvo que el resultado sea incoherente.
- En caso de error algebraico sólo se penalizará gravemente una solución incorrecta cuando sea incoherente; si la solución es coherente, el error se penalizará con 0,25 puntos como máximo.
- Se exigirá que los resultados de los distintos ejercicios sean obtenidos paso a paso y que estén debidamente razonados.
- Los errores de formulación se podrán penalizar con hasta 0,25 puntos por fórmula, pero en ningún caso se podrá obtener una puntuación negativa.
- Se valorará la presentación del ejercicio. Por errores ortográficos y redacción defectuosa se podrá bajar la calificación hasta en 1 punto.

1. (2 puntos)

- a) Se preparan en el laboratorio disoluciones acuosas de las sales: NH_4NO_3 y NaCN . Escriba la ecuación química de la disociación de cada sal en agua y explique, justificadamente, si las disoluciones tendrán un carácter ácido, básico o neutro. (1 punto)
- b) Se tiene 1 L de una disolución de HCl de $\text{pH} = 2$, ¿qué volumen de disolución habría que tener para que su pH aumente en una unidad? (1 punto)

Datos: $K_a(\text{HCN}) = 6,1 \times 10^{-10}$; $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \times 10^{-5}$

RESPUESTA

- a) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$ (0,25 puntos)

pH ácido: El anión NO_3^- procede de un ácido fuerte y no se hidroliza. Sin embargo, el catión NH_4^+ es el ácido conjugado del NH_3 (base débil) y se hidroliza ($\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$) dando un pH ácido. (0,25 puntos)

$\text{NaCN} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{CN}^-$ (0,25 puntos)

pH básico: El catión Na^+ procede de una base fuerte y no se hidroliza. El anión CN^- es la base conjugada de un ácido débil (HCN) y se hidroliza ($\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$) dando un pH básico. (0,25 puntos)

- b) Cálculo de $[\text{H}^+]$ inicial. (0,25 puntos)

$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$; $\text{pH} = 2$ así que $[\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ M}$

Cálculo de $[\text{H}^+]$ final. (0,25 puntos)

$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$; $\text{pH} = 3$ así que $[\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ M}$

El número de moles iniciales será de 10^{-2} moles por tener 1 L de disolución, y éstos se mantienen en la disolución final. Así:

$10^{-3} \text{ M} = 10^{-2} \text{ mol} / V \Rightarrow V = 10 \text{ L}$ (0,5 puntos)

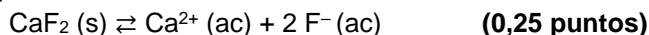
2. (2 puntos) El producto de solubilidad del fluoruro de calcio es $K_{ps} = 3,4 \times 10^{-11}$.

- a) Escriba el equilibrio de solubilidad del fluoruro de calcio y calcule la concentración, en mol / L, de los iones calcio y fluoruro en una disolución saturada. (1 punto)
- b) ¿Qué volumen de agua se necesitaría para conseguir una disolución saturada al disolver 1 g de fluoruro de calcio? (0,5 puntos)
- c) Determine la solubilidad del fluoruro de calcio en una disolución 0,5 M de fluoruro de potasio. Considere que el fluoruro de potasio está totalmente disociado. (0,5 puntos)

Datos: Masas atómicas: $\text{Ca} = 40$; $\text{F} = 19$.

RESPUESTA

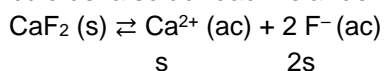
a) Equilibrio de solubilidad:



Expresión de su K_{ps} :

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 \quad (0,25 \text{ puntos})$$

Cálculo de la solubilidad molar del CaF_2 :



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 \Rightarrow K_{ps} = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 = 3,4 \times 10^{-11}$$

$$s = 2,04 \times 10^{-4} \text{ M} \quad (0,3 \text{ puntos})$$

Cálculo de las concentraciones de los iones: **(0,2 puntos)**

$$[\text{Ca}^{2+}] = s = 2,04 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{F}^-] = 2s = 4,08 \times 10^{-4} \text{ M}$$

b) Moles de CaF_2 :

$$1 \text{ g} / 78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,0128 \text{ mol de CaF}_2 \quad (0,25 \text{ puntos})$$

Volumen necesario:

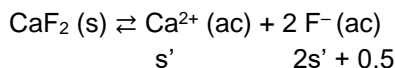
$$s = 2,04 \times 10^{-4} \text{ M} = 0,0128 \text{ mol} / V \Rightarrow V = 62,7 \text{ L} \quad (0,25 \text{ puntos})$$

c) $\text{KF} (\text{s}) \rightarrow \text{K}^+ (\text{ac}) + \text{F}^- (\text{ac})$

Inicial 0,5 M

Final - 0,5 M 0,5 M $\Rightarrow [\text{F}^-] = 0,5 \text{ M}$ **(0,05 puntos)**

Cálculo de la solubilidad del CaF_2 en esta disolución:

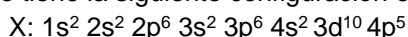


$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 \Rightarrow K_{ps} = s' \cdot (2s' + 0,5)^2 \quad (0,25 \text{ puntos})$$

Se puede despreciar $2s'$:

$$K_{ps} = s' \cdot (0,5)^2 = 3,4 \times 10^{-11} \Rightarrow s' = 1,36 \times 10^{-10} \text{ M} \quad (0,2 \text{ puntos})$$

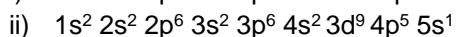
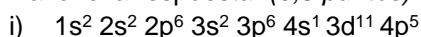
3. **(2 puntos)** Un elemento tiene la siguiente configuración electrónica en su estado fundamental:



a) Identifique de qué elemento se trata, indicando además el grupo y el periodo al que pertenece. **(0,5 puntos)**

b) Indique razonadamente el tipo de ión, anión o catión, que formará con mayor facilidad este elemento y la configuración electrónica del ión formado. **(0,5 puntos)**

c) ¿Alguna de estas configuraciones electrónicas representa un estado excitado del elemento X? Razone la respuesta. **(0,5 puntos)**



d) Justifique si los siguientes números cuánticos (n , l , m_l , m_s) pueden corresponder a algún electrón alojado en el orbital 4p de este elemento: **(0,5 puntos)**

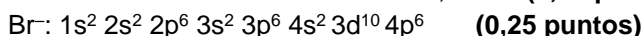
i) (4, 1, -1, -1/2) ii) (4, 1, 2, +1/2) iii) (4, 0, 0, -1/2) iv) (4, 2, 0, +1/2) v) (4, 1, 1, +1/2)

RESPUESTA

a) Grupo 17. Periodo 4. **(0,25 puntos)**

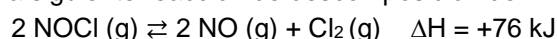
Elemento: Bromo (Br). **(0,25 puntos)**

b) Le falta sólo un electrón para adquirir la configuración estable de gas noble, por lo tanto, tendrá tendencia a formar el anión bromuro, Br^- . **(0,25 puntos)**



- c) i) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{11} 4p^5 \Rightarrow$ No representa un estado excitado, es una configuración electrónica incorrecta ya que no es posible alojar en un orbital d a 11 electrones. **(0,25 puntos)**
 ii) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9 4p^5 5s^1 \Rightarrow$ Esta configuración sí que puede representar un estado excitado de X (Br) ya que ha habido una promoción de un electrón de un orbital 3d a un orbital 5s más alto en energía. **(0,25 puntos)**
- d) Un electrón en un orbital 4p tendrá como posibles valores de sus números cuánticos:
 $n = 4; l = 1$ (orbital p); $m_l = -1, 0, 1$; $m_s = +1/2$ o $-1/2$
- i) $(4, 1, -1, -1/2) \Rightarrow$ Es posible. 4p $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ **(0,1 puntos)**
 ii) $(4, 1, 2, +1/2) \Rightarrow$ No es posible, si $l = 1$ (orbital p), m_l no puede ser 2. **(0,1 puntos)**
 iii) $(4, 0, 0, -1/2) \Rightarrow$ No es posible, para un orbital p, $l = 1$. **(0,1 puntos)**
 iv) $(4, 2, 0, +1/2) \Rightarrow$ No es posible, para un orbital p, $l = 1$. **(0,1 puntos)**
 v) $(4, 1, 1, +1/2) \Rightarrow$ Es posible. 4p $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ **(0,1 puntos)**

4. **(2 puntos)** Considere la siguiente reacción de descomposición del NOCl:



¿Qué efecto tendrán sobre el equilibrio las siguientes acciones? Justifique las respuestas:

- a) Añadir más Cl_2 al recipiente de la reacción. *(0,5 puntos)*
 b) Un aumento de la temperatura. *(0,5 puntos)*
 c) Un aumento de la presión total. *(0,5 puntos)*
 d) Añadir un catalizador. *(0,5 puntos)*

RESPUESTA

- a) *Principio de Le Chatelier*. Si aumenta la cantidad de alguno de los productos, el equilibrio evoluciona para compensar este efecto, por lo que se desplazará en el sentido en el que se disminuya la cantidad del mismo. **(0,2 puntos)**
Aplicación: Si se añade más cantidad de Cl_2 el equilibrio se desplazará hacia la izquierda (\leftarrow), hacia la formación de NOCl. **(0,3 puntos)**
- b) *Principio de Le Chatelier*. Si se aumenta la temperatura del sistema en equilibrio, éste compensará este efecto desplazándose en el sentido en el que absorba el calor. **(0,2 puntos)**
Aplicación: Como la reacción es endotérmica ($\Delta H > 0$), el equilibrio se desplazará hacia la derecha (\rightarrow), hacia la formación de los productos. **(0,3 puntos)**
- c) *Principio de Le Chatelier*: Cuando se aumenta la presión de un sistema en equilibrio, éste evolucionará para compensar el efecto desplazándose hacia donde haya un menor número de moles gaseosos. **(0,2 puntos)**
Aplicación: En los productos hay 3 moles gaseosos mientras que en el reactivo hay 2 moles gaseosos, así que aumentar la presión desplazará el equilibrio hacia la izquierda (\leftarrow), hacia la formación de NOCl. **(0,3 puntos)**
- d) Un catalizador no influye sobre la posición de un equilibrio, sólo afecta a la velocidad con la que se alcanza ese equilibrio. **(0,5 puntos)**

5. **(2 puntos)** Teniendo en cuenta los siguientes potenciales de reducción estándar:

$$\varepsilon^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = +1,07 \text{ V} \quad \varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V} \quad \varepsilon^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V} \quad \varepsilon^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$$

Conteste a las siguientes preguntas razonando la respuesta:

- a) ¿Qué semisistema es el más oxidante y cuál es el más reductor? *(1 punto)*
 b) ¿Se podría disolver Cu con ácido clorhídrico? *(0,5 puntos)*
 c) ¿Qué ocurriría al introducir unas virutas de hierro en una disolución de sulfato de cobre (II)? *(0,5 puntos)*

RESPUESTA

- a) El poder oxidante de una especie es su capacidad para oxidar a otra especie, reduciéndose ella misma. Por lo tanto, cuanto más positivo sea su potencial de reducción, mayor será su poder oxidante. **(0,25 puntos)**

En este caso el semisistema más oxidante es el (Br₂/Br⁻). **(0,25 puntos)**

Por el contrario, cuanto más negativo sea el potencial de reducción de una especie, mayor será su poder reductor, es decir, de reducir a otra especie oxidándose a su vez. **(0,25 puntos)**

En este caso el semisistema más reductor es el (Fe²⁺/Fe). **(0,25 puntos)**

b) ¿Cu + H⁺ → Cu²⁺ + H₂?

Para que las reacciones sean espontáneas se tiene que cumplir que ΔG sea menor que 0, y como ΔG° = - nFΔε°, Δε° > 0, es decir, ε°(reducción) - ε°(oxidación) > 0.

En este caso: Δε° = ε°(H⁺/H₂) - ε°(Cu²⁺/Cu) = 0,0 - (+0,34) = -0,34 V **(0,25 puntos)**

Como Δε° < 0, no se disolverá el Cu con ácido clohídrico. **(0,25 puntos)**

c) ¿Fe + Cu²⁺ → Fe²⁺ + Cu?

En este caso: Δε° = ε°(reducción) - ε°(oxidación) = ε°(Cu²⁺/Cu) - ε°(Fe²⁺/Fe) = +0,34 - (-0,44) = +0,78 V **(0,25 puntos)**

Como Δε° > 0, se producirá una reacción espontánea en la que el Fe se disolverá y el cobre precipitará como cobre elemental. **(0,25 puntos)**

6. **(2 puntos)** Considerando las siguientes moléculas: CO₂ y NCl₃.

a) Represente sus estructuras de Lewis. *(0,5 puntos)*

b) Prediga su geometría según la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV) e indique el valor previsible del ángulo de enlace. *(1 punto)*

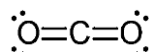
c) Razonar si cada una de esas moléculas será polar o apolar. *(0,5 puntos)*

RESPUESTA

a) **CO₂** C: [He] 2s² 2p² → 4 electrones de valencia

O: [He] 2s² 2p⁴ → 6 electrones de valencia

El átomo de C comparte sus 4 electrones de valencia con los átomos de O. Cada O comparte 2 electrones con los átomos de C y le quedan 2 pares de electrones sin compartir.

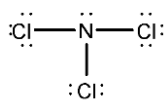


(0,25 puntos)

NCl₃ N: [He] 2s² 2p³ → 5 electrones de valencia

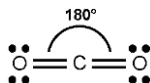
Cl: [Ne] 3s² 3p⁵ → 7 electrones de valencia

El átomo de N comparte 3 electrones con los átomos de Cl y le queda un par de electrones libre. Cada Cl comparte un electrón con el N y le quedan 3 pares sin compartir.



(0,25 puntos)

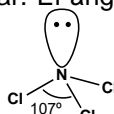
b) **CO₂**: Para permitir que los pares de electrones estén lo más separados posibles, los dos átomos de O se colocan en posiciones opuestas, por lo tanto, esta molécula tiene geometría **lineal** con un ángulo de enlace de 180°.



(Geometría: 0,35 puntos)

(Ángulo: 0,15 puntos)

NCl₃: En este caso los 4 pares de electrones se distribuyen de modo que la repulsión entre ellos sea mínima, y al tener un par de electrones libres, la geometría de la molécula es de **pirámide trigonal** o pirámide de base triangular. El ángulo de enlace es de aproximadamente 107° (ligeramente inferior a 109,5°).

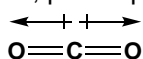


(Geometría: 0,35 puntos)

(Ángulo: 0,15 puntos)

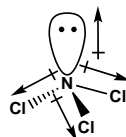
c) **CO₂**: Los enlaces C-O son polares debido a la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos, sin embargo, la geometría de la molécula (lineal) hace que la suma de los momentos dipolares de los enlaces sea 0, por lo que la molécula es apolar. **(0,25 puntos)**

$$\mu = 0$$



NCI₃: Los enlaces N-Cl son polares y, debido a la geometría, la suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces da un valor distinto de cero. El momento dipolar entre el N y el par de electrones libres va en sentido opuesto a la suma de los otros, pero no lo anula, por lo tanto, la molécula es polar. **(0,25 puntos)**

$$\mu \neq 0$$

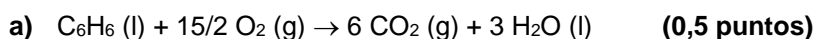


7. **(2 puntos)** En la combustión de 2,5 g de benceno (C₆H₆) líquido se obtienen dióxido de carbono gas y agua líquida. El calor que se libera en este proceso, llevado a cabo a presión constante de 1 atm y 298 K, es de 104,8 kJ.

- Escriba y ajuste la ecuación de combustión de benceno y calcule la entalpía molar estándar de combustión del mismo. *(1 punto)*
- Usando los datos proporcionados, calcule la entalpía de formación del hidrocarburo en esas condiciones de presión y temperatura. *(0,5 puntos)*
- ¿Qué signo tendrá la variación de entropía de la combustión de benceno? *(0,5 puntos)*

Datos: ΔH_f° (kJ/mol): CO₂ (g) = - 393,5; H₂O (l) = - 285,8. Masas atómicas: C = 12, H = 1.

RESPUESTA



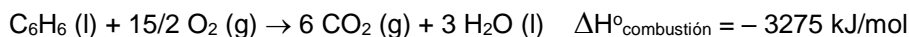
Moles de benceno = $2,5 \text{ g} / 78 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,032 \text{ mol}$

Por cada 0,032 mol de benceno se liberan 104,8 kJ, por lo que la $\Delta H^\circ_{\text{combustión}}$ será:

$104,8 \text{ kJ} / 0,032 \text{ mol} = 3275 \text{ kJ/mol}$ **(0,25 puntos)**

$\Delta H^\circ_{\text{combustión}} = - 3275 \text{ kJ/mol}$ **(0,25 puntos)**

b) Cálculo de la entalpía de formación de benceno:



$\Delta H^\circ_{\text{combustión}} = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$

$\Delta H^\circ_{\text{combustión}} = 6 \Delta H_f^\circ(CO_2) + 3 \Delta H_f^\circ(H_2O) - \Delta H_f^\circ(C_6H_6) - 15/2 \Delta H_f^\circ(O_2)$

$\Delta H^\circ_{\text{combustión}} = - 3275 \text{ kJ/mol} = 6 \cdot (- 393,5) + 3 \cdot (- 285,8) - \Delta H_f^\circ(C_6H_6) - 0$

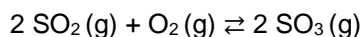
Despejando: $\Delta H_f^\circ(C_6H_6) = + 56,6 \text{ kJ/mol}$ **(0,5 puntos)**

c) Para analizar la variación de entropía nos fijamos en la variación de moles gaseosos, ya que son los que suponen un mayor grado de desorden.

Hay 6 moles de gas en los productos y 7,5 moles de gas en los reactivos, por lo tanto, $\Delta S < 0$.

(0,5 puntos)

8. **(2 puntos)** Se introducen 2 mol de dióxido de azufre y 2 mol de oxígeno molecular en un recipiente de 8 L y la mezcla se calienta a 730 °C, produciéndose trióxido de azufre.



Si cuando se alcanza el equilibrio quedan 0,25 mol de dióxido de azufre, calcule:

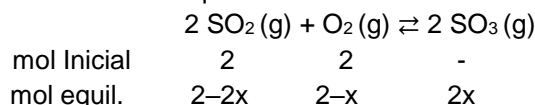
a) Los gramos de trióxido de azufre en el equilibrio. *(0,75 puntos)*

b) Las constantes K_c y K_p para este equilibrio. *(1,25 puntos)*

Datos: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Masas atómicas: S = 32; O = 16.

RESPUESTA

a) Planteamiento del equilibrio:



Planteamiento: (0,25 puntos)

Cálculo de x:

$$2-2x = 0,25 \text{ mol} \Rightarrow x = 0,875 \text{ mol} \quad (0,25 \text{ puntos})$$

Cálculo de gramos de SO₃:

$$\text{mol SO}_3 = 2x = 2 \cdot 0,875 = 1,75 \text{ mol}$$

$$1,75 \text{ mol} \times 80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 140 \text{ g de SO}_3 \quad (0,25 \text{ puntos})$$

b) Concentraciones en el equilibrio de cada especie:

$$[\text{SO}_2] = (2-2x) \text{ mol} / 8 \text{ L} = (2-2 \cdot 0,875) \text{ mol} / 8 \text{ L} = 0,031 \text{ M} \quad (0,15 \text{ puntos})$$

$$[\text{O}_2] = (2-x) \text{ mol} / 8 \text{ L} = (2-0,875) \text{ mol} / 8 \text{ L} = 0,14 \text{ M} \quad (0,15 \text{ puntos})$$

$$[\text{SO}_3] = (2x) \text{ mol} / 8 \text{ L} = (2 \cdot 0,875) \text{ mol} / 8 \text{ L} = 0,22 \text{ M} \quad (0,15 \text{ puntos})$$

Cálculo de K_c:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = \frac{0,22^2}{0,031^2 \cdot 0,14} = 360 \quad (0,4 \text{ puntos})$$

$$K_p = K_c (\text{RT})^{\Delta n} \Rightarrow T = 730 + 273 = 1003 \text{ K} \quad \text{y} \quad \Delta n = 2-3 = -1$$

$$K_p = K_c (\text{RT})^{\Delta n} = 360 (0,082 \cdot 1003)^{-1} = 4,38 \quad (0,4 \text{ puntos})$$

9. (2 puntos) Considere la siguiente reacción:

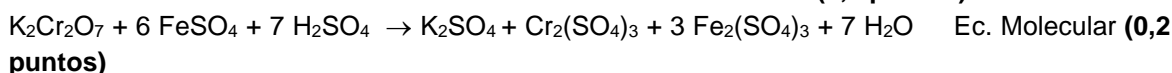
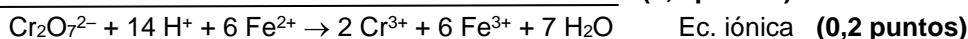
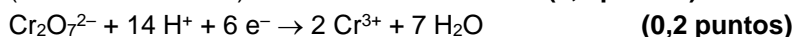
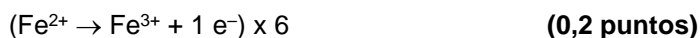


a) Ajuste la ecuación iónica por el método del ión-electrón y escriba la ecuación molecular completa. Indique el agente oxidante y el reductor. (1 punto)

b) Si partimos de una muestra de 20 g de sulfato de hierro(II) con una pureza del 85%, ¿cuántos gramos de sulfato de hierro(III) se obtendrán si el rendimiento de la reacción ha sido del 70%? (1 punto)

Datos: Masas atómicas: Fe = 56; S = 32; O = 16.

RESPUESTA



El Fe²⁺ pierde electrones, se oxida, por tanto, es el agente reductor. (0,1 puntos)

El Cr₂O₇²⁻ gana electrones, se reduce, por tanto, es el agente oxidante. (0,1 puntos)

b) Gramos de FeSO₄ ⇒ 20 g muestra × $\frac{85 \text{ g FeSO}_4}{100 \text{ g muestra}}$ = 17 g

$$\text{Moles de FeSO}_4 = 17 \text{ g} / 152 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,112 \text{ mol} \quad (0,3 \text{ puntos})$$

$$\text{Moles de Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \Rightarrow 0,112 \text{ mol FeSO}_4 \times \frac{3 \text{ mol Fe}_2(\text{SO}_4)_3}{6 \text{ mol FeSO}_4} = 0,056 \text{ mol} \quad (0,4 \text{ puntos})$$

Como el rendimiento es del 70%: 0,056 mol × 70/100 = 0,039 mol de Fe₂(SO₄)₃

$$\text{Gramos de Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \Rightarrow 0,039 \text{ mol} \times 400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 15,6 \text{ g} \quad (0,3 \text{ puntos})$$

10. **(2 puntos)** Se toman 50 mL de una disolución 0,6 M de HCl y se diluyen hasta 75 mL. La disolución resultante necesitó de 40 mL de una disolución de NaOH para su neutralización.
- Calcule la concentración final de la disolución de HCl. *(0,5 puntos)*
 - Calcule la concentración de la disolución de NaOH. *(0,5 puntos)*
 - Calcule el pH de la disolución obtenida al mezclar 25 mL de la disolución de HCl y 20 mL de la de NaOH. *(1 punto)*

RESPUESTA

- Cálculo de la concentración de la disolución de HCl.
 $0,6 \text{ M} = n / 0,05 \text{ L} \Rightarrow n = 0,03 \text{ mol de HCl}$
 $M = 0,03 \text{ mol} / 0,075 \text{ L} = 0,4 \text{ M} \quad \textbf{(0,5 puntos)}$
- Cálculo de la concentración de la disolución de NaOH
 $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl (ac)} + \text{H}_2\text{O}$
 Moles de HCl = 0,03 mol \Rightarrow Por lo que se habrán neutralizado con 0,03 mol de NaOH
 $0,03 \text{ mol} / 0,04 \text{ L} = 0,75 \text{ M} \quad \textbf{(0,5 puntos)}$
- Cálculo del reactivo en exceso.
 $0,4 \text{ M} = n / 0,025 \text{ L} \Rightarrow n_{\text{HCl}} = 0,01 \text{ mol}$
 $0,75 \text{ M} = n / 0,02 \text{ L} \Rightarrow n_{\text{NaOH}} = 0,015 \text{ mol}$
 El NaOH es el reactivo que está en exceso, y después de la neutralización quedarán 0,005 moles de NaOH. **(0,5 puntos)**
 $\text{Volumen total} = 0,045 \text{ L} \Rightarrow [\text{NaOH}] = 0,005 \text{ mol} / 0,045 \text{ L} = 0,11 \text{ M}$
 $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ (\text{ac}) + \text{OH}^-$

Conc. Inicial	0,11	-	-
Conc. Final	-	0,11	0,11

 Cálculo del pOH: $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$; $\text{pOH} = 0,95$
 $\text{pH} + \text{pOH} = 14$; así $\text{pH} = 14 - 0,95 = 13,05 \quad \textbf{(0,5 puntos)}$

PUNTUACIÓN QUE SE OTORGARÁ A ESTE EJERCICIO: (véanse las distintas partes del examen)

Responda a 5 preguntas cualesquiera de entre las 10 propuestas. La calificación máxima de cada pregunta es de 2 puntos.

1. **(2 puntos)** Se toman 100 mL de una disolución de HNO_3 de $\text{pH} = 0,5$ y se le añade 1 g de NaOH .
- ¿Qué pH tendrá la disolución resultante de esta mezcla? (1,5 puntos)
 - ¿Qué cantidad exacta de NaOH habría que haber añadido para que el pH de la disolución fuera neutro? (0,5 puntos)

Masas atómicas: $\text{Na} = 23$; $\text{O} = 16$; $\text{H} = 1$.

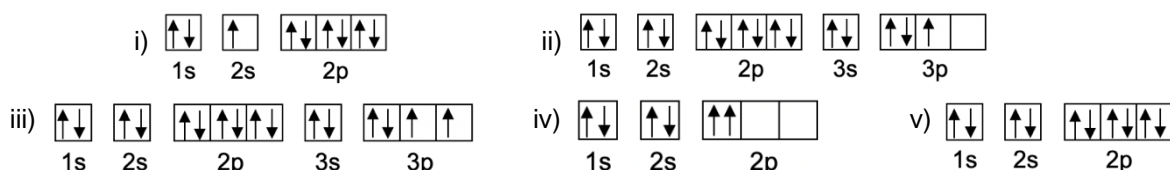
Nota: Considerar que el volumen no varía al añadir el NaOH .

2. **(2 puntos)** Indique razonadamente en qué condiciones de temperatura (altas, bajas o a cualquier temperatura) serán espontáneas las siguientes reacciones, o si hay alguna que no será espontánea a ninguna temperatura:
- $\text{C (s)} + 2 \text{H}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{CH}_4 \text{(g)}$ $\Delta H = -74,8 \text{ kJ}$ (0,5 puntos)
 - $3 \text{O}_2 \text{(g)} \rightarrow 2 \text{O}_3 \text{(g)}$ $\Delta H = +285,5 \text{ kJ}$ (0,5 puntos)
 - $\text{CH}_3\text{OH (g)} + 3/2 \text{O}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{(g)} + 2 \text{H}_2\text{O (g)}$ $\Delta H = -764,4 \text{ kJ}$ (0,5 puntos)
 - $2 \text{Ag}_2\text{O (s)} \rightarrow 4 \text{Ag (s)} + \text{O}_2 \text{(g)}$ $\Delta H = +71,2 \text{ kJ}$ (0,5 puntos)

3. **(2 puntos)** El KMnO_4 reacciona con hipoclorito de potasio, KClO , en medio de ácido sulfúrico, para dar KClO_3 , MnSO_4 , K_2SO_4 y agua.
- Ajuste la ecuación iónica por el método del ión-electrón y escriba la ecuación molecular completa. Indique el agente oxidante y el reductor. (1 punto)
 - ¿Qué volumen de una disolución 0,1 M de permanganato de potasio reaccionará completamente con 200 mL de otra disolución que contiene 8,5 g de hipoclorito de potasio por litro? (1 punto)

Masas atómicas: $\text{Cl} = 35,5$; $\text{K} = 39$; $\text{O} = 16$.

4. **(2 puntos)** Observe las siguientes distribuciones de electrones de átomos neutros y conteste razonadamente a las preguntas:



- ¿Cuáles de estos diagramas muestran una distribución electrónica posible y cuáles no? (1 punto)
 - De entre todos los diagramas hay uno que representa un estado excitado. ¿Cuál es? Escriba la configuración electrónica de su estado fundamental e indique de qué elemento se trata, así como el periodo y el grupo al que pertenece. (0,5 puntos)
 - ¿Cuál de todas las distribuciones electrónicas representa a un gas noble? Escriba los números cuánticos de todos los electrones de la última capa de este elemento. (0,5 puntos)
5. **(2 puntos)** La solubilidad del cromato de plata (Ag_2CrO_4) es de $4,35 \times 10^{-3}$ g por cada 100 mL.
- Escriba el equilibrio de solubilidad del cromato de plata y calcule el valor del producto de solubilidad. (1 punto)
 - ¿Precipitará el cromato de plata cuando se mezclen 200 mL de una disolución 0,9 M de cromato de sodio y 300 mL de una disolución 0,4 M de nitrato de plata? (1 punto)

Masas atómicas: $\text{Cr} = 52$; $\text{Ag} = 108$; $\text{O} = 16$.

6. **(2 puntos)** El pentacloruro de antimonio es un líquido viscoso de densidad 2,3 g/mL, el cual al elevar la temperatura se descompone de acuerdo con el siguiente equilibrio:



En un recipiente de 5 L se introducen 350 mL de pentacloruro de antimonio y se calienta a 200°C, observándose que, al alcanzar el equilibrio, la presión del sistema es de 25 atm.

Calcule:

- Los moles de cada especie en el equilibrio. (0,9 puntos)
- El valor de K_c . (0,6 puntos)
- ¿Cómo evolucionará el equilibrio si la presión total del sistema se reduce a la mitad? (0,5 puntos)

Masas atómicas: Sb = 122; Cl = 35,5. R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹.

7. **(2 puntos)** Dadas las siguientes sustancias: CaCl₂, CCl₄, Na y SF₆.

- ¿Qué tipo de enlace (iónico, covalente o metálico) está presente en estas sustancias? Justifique la respuesta. (0,6 puntos)
- Para las moléculas anteriores que presenten enlaces covalentes, explique sus estructuras de Lewis y razone su geometría según la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV). ¿Qué puede decir sobre la polaridad de estas moléculas? (1,4 puntos)

8. **(2 puntos)** Conteste razonadamente:

- ¿Qué ocurrirá si se añade una disolución de sulfato de cobre(II) a un recipiente de Zn? ¿Y si el recipiente es de Ag? (1 punto)
- ¿En qué sentido, hacia la derecha o hacia la izquierda, se producirán espontáneamente las siguientes reacciones?:
 - $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb} + 2 \text{Fe}^{3+}$ (0,5 puntos)
 - $\text{Cd} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cd}^{2+}$ (0,5 puntos)

Datos: $\varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$.

9. **(2 puntos)** La combustión de butano gaseoso a 25°C conduce a la obtención de dióxido de carbono (gas) y agua líquida, y la entalpía molar estándar de esta reacción es -2875,8 kJ/mol.

- Escriba y ajuste la ecuación de combustión de butano. (0,5 puntos)
- Con los datos proporcionados, calcule la entalpía molar de formación del butano. (0,5 puntos)
- ¿Cuánto calor se pondrá en juego si se hacen reaccionar 232 g de butano con 896 g de oxígeno? (1 punto)

Datos: ΔH_f° (kJ/mol): CO₂ (g) = - 393,5; H₂O (l) = - 285,8. Masas atómicas: C = 12; H = 1; O = 16.

10. **(2 puntos)**

- Escriba la base conjugada de los siguientes ácidos de Brønsted: NH₄⁺, H₂O, HCO₃⁻, CH₃COOH. ¿Alguna de estas especies se puede comportar también como una base? Justifique las respuestas. (1 punto)
- El HCN tiene una $K_a = 6,1 \times 10^{-10}$ y el ácido acético (CH₃COOH) tiene una $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$, ¿cuál de los dos ácidos es más débil? ¿cuál de ellos tendrá una base conjugada más fuerte? Justifique las respuestas. (1 punto)

CRITERIOS ESPECÍFICOS DE CORRECCIÓN

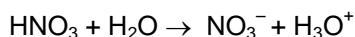
- Las puntuaciones máximas figuran en los apartados de cada pregunta y sólo se podrán alcanzar cuando la solución sea correcta y el resultado esté convenientemente razonado.
 - En los problemas donde haya que resolver varios apartados en los que la solución numérica obtenida en uno de ellos sea imprescindible para resolver el siguiente, se puntuará éste independientemente del resultado anterior, salvo que el resultado sea incoherente.
 - En caso de error algebraico sólo se penalizará gravemente una solución incorrecta cuando sea incoherente; si la solución es coherente, el error se penalizará con 0,25 puntos como máximo.
 - Se exigirá que los resultados de los distintos ejercicios sean obtenidos paso a paso y que estén debidamente razonados.
 - Los errores de formulación se podrán penalizar con hasta 0,25 puntos por fórmula, pero en ningún caso se podrá obtener una puntuación negativa.
 - Se valorará la presentación del ejercicio. Por errores ortográficos y redacción defectuosa se podrá bajar la calificación hasta en 1 punto.
1. **(2 puntos)** Se toman 100 mL de una disolución de HNO_3 de $\text{pH} = 0,5$ y se le añade 1 g de NaOH.
- a) ¿Qué pH tendrá la disolución resultante de esta mezcla? *(1,5 puntos)*
- b) ¿Qué cantidad exacta de NaOH habría que haber añadido para que el pH de la disolución fuera neutro? *(0,5 puntos)*

Masas atómicas: Na = 23; O = 16; H = 1.

Nota: Considerar que el volumen no varía al añadir el NaOH.

RESPUESTA

- a) Cálculo de las cantidades iniciales **(0,25 puntos)**

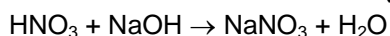


$$\text{pH} = 0,5 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,32 \text{ M}$$

$$0,32 \text{ M} = n / 0,1 \text{ L} \Rightarrow n = 0,032 \text{ mol de } \text{H}_3\text{O}^+ = 0,032 \text{ mol de } \text{HNO}_3$$

$$1 \text{ g} / 40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,025 \text{ mol de NaOH}$$

- Determinación del reactivo limitante **(0,5 puntos)**



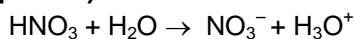
1 mol de HNO_3 reacciona con 1 mol de NaOH. 0,032 moles de HNO_3 consumirían 0,032 moles de NaOH pero no hay suficiente, por lo que el NaOH es el reactivo limitante.

Cantidad de HNO_3 que queda sin reaccionar. **(0,25 puntos)**

$$0,025 \text{ mol de NaOH} \times \frac{1 \text{ mol de } \text{HNO}_3}{1 \text{ mol de NaOH}} = 0,025 \text{ mol de } \text{HNO}_3 \text{ reaccionan.}$$

$$0,032 \text{ mol} - 0,025 \text{ mol} = 7 \times 10^{-3} \text{ mol de } \text{HNO}_3 \text{ quedan sin reaccionar.}$$

Cálculo del pH. **(0,5 puntos)**



mol inicial	7×10^{-3}	-	-
mol final	-	7×10^{-3}	7×10^{-3}

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7 \times 10^{-3} \text{ mol} / 0,1 \text{ L} = 0,07 \text{ M}$$

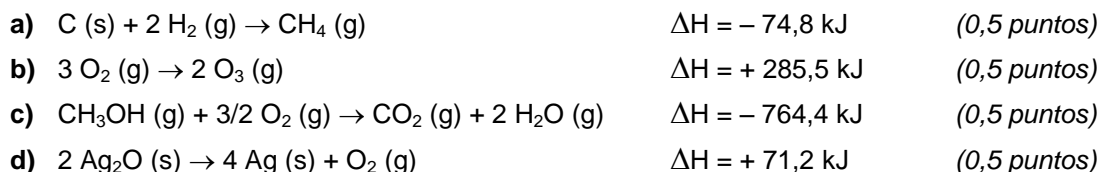
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]; \text{pH} = 1,15$$

- b) $\text{HNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

$$0,032 \text{ mol de } \text{HNO}_3 \times \frac{1 \text{ mol de NaOH}}{1 \text{ mol de } \text{HNO}_3} = 0,032 \text{ mol de NaOH}$$

$$0,032 \text{ mol} \times 40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 1,28 \text{ g de NaOH} \quad \text{(0,5 puntos)}$$

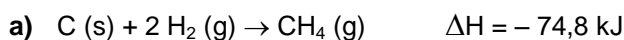
2. **(2 puntos)** Indique razonadamente en qué condiciones de temperatura (altas, bajas o a cualquier temperatura) serán espontáneas las siguientes reacciones, o si hay alguna que no será espontánea a ninguna temperatura:



RESPUESTA

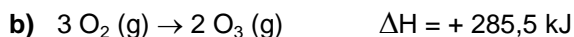
Para que una reacción sea espontánea $\Delta G < 0 \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$

Para analizar la variación de entropía nos fijamos en la variación de moles gaseosas, ya que son los que suponen un mayor grado de desorden.



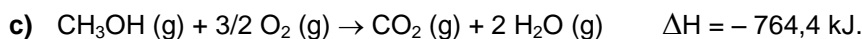
En esta reacción se pasa de 2 moles gaseosas en los reactivos a sólo 1 en el producto, por lo que disminuye el desorden $\Rightarrow \Delta S < 0$

$\Delta G = (-) - T(-) \Rightarrow$ Aquí para que $\Delta G < 0$, el **valor de la temperatura deberá ser bajo** para que el segundo término no supere al primero. $T < \frac{\Delta H}{\Delta S}$ **(0,5 puntos)**



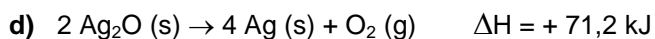
En esta reacción se pasa de 3 moles gaseosas en el reactivo a 2 moles en el producto, por lo que disminuye el desorden $\Rightarrow \Delta S < 0$

$\Delta G = (+) - T(-) \Rightarrow$ En este caso, no es posible que ΔG sea negativo, ni siquiera variando la temperatura, por lo que **esta reacción nunca será espontánea.** **(0,5 puntos)**



En esta reacción se pasa de 2,5 moles gaseosas en los reactivos a 3 moles en los productos, por lo que aumenta el desorden $\Rightarrow \Delta S > 0$

$\Delta G = (-) - T(+)$ \Rightarrow En este caso siempre $\Delta G < 0$, por lo que este **proceso será espontáneo a cualquier temperatura.** **(0,5 puntos)**



En esta reacción en los reactivos solo tenemos moles de sólido mientras que en los productos hay 1 mol de producto gaseoso, así, el desorden aumenta $\Rightarrow \Delta S > 0$

$\Delta G = (+) - T(+)$ \Rightarrow En este caso para que $\Delta G < 0$, el **valor de la temperatura tendrá que ser alto** para que el segundo término sea mayor que el primero y la diferencia sea negativa. $T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$
(0,5 puntos)

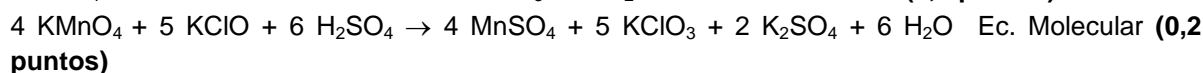
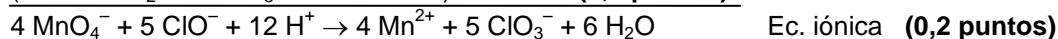
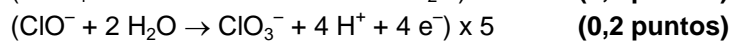
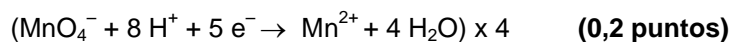
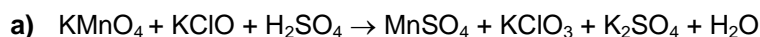
3. **(2 puntos)** El $KMnO_4$ reacciona con hipoclorito de potasio, $KClO$, en medio de ácido sulfúrico, para dar $KClO_3$, $MnSO_4$, K_2SO_4 y agua.

a) Ajuste la ecuación iónica por el método del ión-electrón y escriba la ecuación molecular completa. Indique el agente oxidante y el reductor. (1 punto)

b) ¿Qué volumen de una disolución 0,1 M de permanganato de potasio reaccionará completamente con 200 mL de otra disolución que contiene 8,5 g de hipoclorito de potasio por litro? (1 punto)

Masas atómicas: Cl= 35,5; K = 39; O = 16.

RESPUESTA



El ClO^- pierde electrones, se oxida, por tanto, es el agente reductor. (0,1 puntos)

El MnO_4^- gana electrones, se reduce, por tanto, es el agente oxidante. (0,1 puntos)

b) Cálculo de los moles de KClO:

$0,2 \text{ L} \times 8,5 \text{ g KClO/L} = 1,7 \text{ g de KClO}$

Moles de KClO $\Rightarrow 1,7 \text{ g} / 90,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,019 \text{ mol de KClO}$ (0,4 puntos)

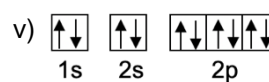
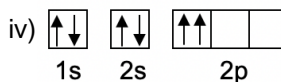
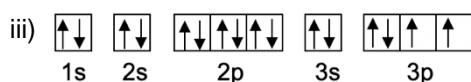
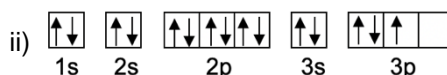
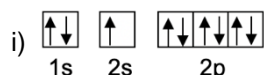
Cálculo de los moles de KMnO_4 :

$0,019 \text{ mol KClO} \times \frac{4 \text{ mol KMnO}_4}{5 \text{ mol KClO}} = 0,015 \text{ mol KMnO}_4$ (0,4 puntos)

Cálculo del volumen de disolución de KMnO_4 :

$0,015 \text{ mol KMnO}_4 / 0,1 \text{ M} = 0,150 \text{ L} \Rightarrow 150 \text{ mL de disolución de KMnO}_4$. (0,2 puntos)

4. (2 puntos) Observe las siguientes distribuciones de electrones de átomos neutros y conteste razonadamente a las preguntas:



a) ¿Cuáles de estos diagramas muestran una distribución electrónica posible y cuáles no? (1 punto)

b) De entre todos los diagramas hay uno que representa un estado excitado. ¿Cuál es? Escriba la configuración electrónica de su estado fundamental e indique de qué elemento se trata, así como el periodo y el grupo al que pertenece. (0,5 puntos)

c) ¿Cuál de todas las distribuciones electrónicas representa a un gas noble? Escriba los números cuánticos de todos los electrones de la última capa de este elemento. (0,5 puntos)

RESPUESTA

a) i) Diagrama **correcto**. La distribución es posible, cumple con el principio de exclusión de Pauli y la regla de máxima multiplicidad de Hund. No cumple con el llenado de orbitales por energía creciente ya que hay un electrón del orbital 2s que ha pasado a un orbital 2p de mayor energía, por lo que el diagrama representa un estado excitado. (0,2 puntos)

ii) Diagrama **incorrecto**. No cumple la regla de máxima multiplicidad de Hund que indicaría que los 3 electrones en esos orbitales 3p se deberían colocar de manera que ocupen los tres orbitales degenerados, quedando todos los electrones desapareados. (0,2 puntos)

iii) Diagrama **correcto**. La distribución es posible, cumple con el principio de exclusión de Pauli y la regla de máxima multiplicidad de Hund. (0,2 puntos)

iv) Diagrama **incorrecto**. No cumple con el principio de exclusión de Pauli, ya que hay dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales. (0,2 puntos)

v) Diagrama **correcto**. La distribución es posible, cumple con el principio de exclusión de Pauli y la regla de máxima multiplicidad de Hund. (0,2 puntos)

b) El diagrama que representa un estado excitado es el i). (La explicación puede ser la del apartado anterior). **(0,2 puntos)**

Estado fundamental: $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow \\ \hline 1s & 2s & 2p \\ \hline \end{array}$ Es el flúor. Periodo 2. Grupo 17. **(0,3 puntos)**

c) El diagrama que representa a un gas noble es el v) porque tiene su última capa electrónica (capa de valencia) completa. **(0,25 puntos)**

Números cuánticos de los electrones de la última capa: **(0,25 puntos)**

2s: (2, 0, 0, +1/2) y (2, 0, 0, -1/2)

2p: (2, 1, -1, +1/2), (2, 1, -1, -1/2), (2, 1, 0, +1/2), (2, 1, 0, -1/2), (2, 1, 1, +1/2) y (2, 1, 1, -1/2)

5. **(2 puntos)** La solubilidad del cromato de plata (Ag_2CrO_4) es de $4,35 \times 10^{-3}$ g por cada 100 mL.

a) Escriba el equilibrio de solubilidad del cromato de plata y calcule el valor del producto de solubilidad. (1 punto)

b) ¿Precipitará el cromato de plata cuando se mezclen 200 mL de una disolución 0,9 M de cromato de sodio y 300 mL de una disolución 0,4 M de nitrato de plata? (1 punto)

Masas atómicas: Cr = 52; Ag = 108; O = 16.

RESPUESTA

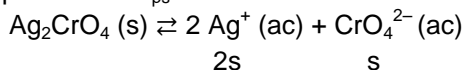
a) Equilibrio de solubilidad:



Cálculo de la solubilidad en mol / L: **(0,3 puntos)**

$$s = \frac{4,35 \times 10^{-3} \text{ g de } \text{Ag}_2\text{CrO}_4}{100 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mol de } \text{Ag}_2\text{CrO}_4}{332 \text{ g de } \text{Ag}_2\text{CrO}_4} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 1,31 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$$

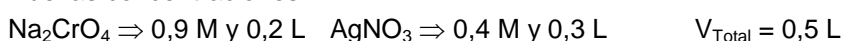
Expresión de K_{ps} :



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] \Rightarrow K_{ps} = (2s)^2 \cdot s = 4s^3 \quad \mathbf{(0,3 \text{ puntos})}$$

$$K_{ps} = 4 \cdot (1,31 \times 10^{-4})^3 = 9 \times 10^{-12} \quad \mathbf{(0,2 \text{ puntos})}$$

b) Nuevas concentraciones:



$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,2 \text{ L} \cdot 0,9 \text{ M} / 0,5 \text{ L} = 0,36 \text{ M} \quad \mathbf{(0,25 \text{ puntos})}$$

$$[\text{Ag}^+] = 0,3 \text{ L} \cdot 0,4 \text{ M} / 0,5 \text{ L} = 0,24 \text{ M} \quad \mathbf{(0,25 \text{ puntos})}$$

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 0,24^2 \cdot 0,36 = 0,021 \gg K_{ps} \Rightarrow \text{Precipitará el } \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \quad \mathbf{(0,5 \text{ puntos})}$$

6. **(2 puntos)** El pentacloruro de antimonio es un líquido viscoso de densidad 2,3 g/mL, el cual al elevar la temperatura se descompone de acuerdo con el siguiente equilibrio:



En un recipiente de 5 L se introducen 350 mL de pentacloruro de antimonio y se calienta a 200°C, observándose que, al alcanzar el equilibrio, la presión del sistema es de 25 atm.

Calcule:

a) Los moles de cada especie en el equilibrio. (0,9 puntos)

b) El valor de K_c . (0,6 puntos)

c) ¿Cómo evolucionará el equilibrio si la presión total del sistema se reduce a la mitad? (0,5 puntos)

Masas atómicas: Sb = 122; Cl = 35,5. R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹.

RESPUESTA

- a) Moles iniciales de SbCl_5 :

$$350 \text{ mL} \times 2,3 \text{ g/mL} = 805 \text{ g de } \text{SbCl}_5$$

$$805 \text{ g} / 299,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2,7 \text{ moles } \text{SbCl}_5 \quad \text{(0,25 puntos)}$$

Planteamiento del equilibrio:

	$\text{SbCl}_5 \text{ (g)}$	\rightleftharpoons	$\text{SbCl}_3 \text{ (g)}$	+	$\text{Cl}_2 \text{ (g)}$	
mol Inicial	2,7		–		–	
mol equil.	2,7–x		x		x	Planteamiento: (0,25 puntos)

$$\text{En el equilibrio: } P = 25 \text{ atm} \Rightarrow PV = nRT \Rightarrow n = \frac{PV}{RT} = \frac{25 \cdot 5}{0,082 \cdot 473} = 3,22 \text{ mol totales}$$

$$\text{Moles totales: } n_T = 2,7 - x + x + x = 2,7 + x = 3,22 \Rightarrow x = 0,52 \quad \text{(0,25 puntos)}$$

Moles de cada especie en el equilibrio:

$$n(\text{SbCl}_5) = 2,7 - x = 2,18 \text{ mol} \quad \text{(0,05 puntos)}$$

$$n(\text{SbCl}_3) = x = 0,52 \text{ mol} \quad \text{(0,05 puntos)}$$

$$n(\text{Cl}_2) = x = 0,52 \text{ mol} \quad \text{(0,05 puntos)}$$

- b) Concentraciones en el equilibrio de cada especie:

$$[\text{SbCl}_5] = 2,18 \text{ mol} / 5 \text{ L} = 0,436 \text{ M} \quad \text{(0,05 puntos)}$$

$$[\text{SbCl}_3] = 0,52 \text{ mol} / 5 \text{ L} = 0,104 \text{ M} \quad \text{(0,05 puntos)}$$

$$[\text{Cl}_2] = 0,52 \text{ mol} / 5 \text{ L} = 0,104 \text{ M} \quad \text{(0,05 puntos)}$$

Planteamiento y cálculo de K_c :

$$K_c = \frac{[\text{SbCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{SbCl}_5]} = \frac{0,104 \cdot 0,104}{0,436} = 0,025 \quad \text{(0,45 puntos)}$$

- c) *Principio de Le Chatelier*: Cuando se disminuye la presión de un sistema en equilibrio, éste evolucionará para compensar el efecto desplazándose hacia donde haya un mayor número de moles gaseosos. **(0,2 puntos)**

Aplicación: En los productos hay 2 moles gaseosos mientras que sólo hay 1 en el reactivo, por lo tanto, disminuir la presión desplazará el equilibrio hacia la derecha (\rightarrow), hacia los productos. **(0,3 puntos)**

7. **(2 puntos)** Dadas las siguientes sustancias: CaCl_2 , CCl_4 , Na y SF_6 .

- a) ¿Qué tipo de enlace (iónico, covalente o metálico) está presente en estas sustancias? Justifique la respuesta. *(0,6 puntos)*
- b) Para las moléculas anteriores que presenten enlaces covalentes, explique sus estructuras de Lewis y razone su geometría según la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (TRPECV). ¿Qué puede decir sobre la polaridad de estas moléculas? *(1,4 puntos)*

RESPUESTA

- a) CaCl_2 : Enlace iónico formado por un catión de Ca^{2+} y dos aniones Cl^- . **(0,15 puntos)**

CCl_4 : Enlace covalente formado por dos elementos no metálicos. **(0,15 puntos)**

Na: Enlace metálico que mantiene unidos los átomos de sodio (metal alcalino). **(0,15 puntos)**

SF_6 : Enlace covalente formado por dos elementos no metálicos. **(0,15 puntos)**

- b) **CCl₄** C: [He] 2s² 2p² → 4 electrones de valencia
Cl: [Ne] 3s² 3p⁵ → 7 electrones de valencia

El átomo de C comparte sus 4 electrones con los 4 átomos de Cl. Cada Cl comparte un electrón con el C y le quedan 3 pares de electrones sin compartir. **(0,25 puntos)**

Los 4 pares de electrones de alrededor del C se distribuyen para reducir la repulsión al mínimo, por lo que esta molécula tiene una geometría **tetraédrica**. **(0,25 puntos)**

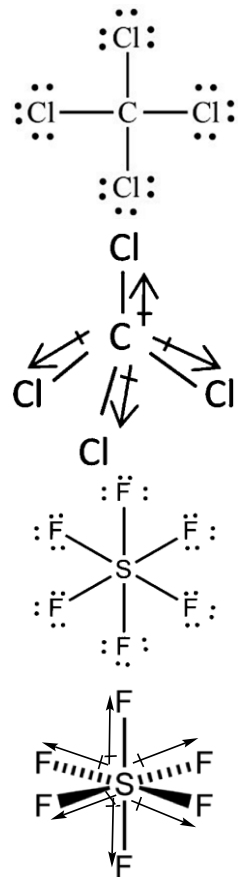
Los enlaces C-Cl de esta molécula son polares pero la suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces da 0, por lo tanto, la molécula es apolar ($\mu = 0$). **(0,2 puntos)**

- SF₆** S: [Ne] 3s² 3p⁴ → 6 electrones de valencia
F: [He] 2s² 2p⁵ → 7 electrones de valencia

El átomo de S comparte sus 6 electrones con los átomos de F. Cada F comparte un electrón con el S y le quedan 3 pares de electrones sin compartir. **(0,25 puntos)**

Los 6 pares de electrones enlazantes de alrededor del S se distribuyen para reducir la repulsión al mínimo, por lo que esta molécula tendrá una geometría **octaédrica**. **(0,25 puntos)**

Los enlaces S-F de esta molécula son polares, pero igual que antes, la suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces da 0, por lo tanto, la molécula es apolar ($\mu = 0$). **(0,2 puntos)**



8. **(2 puntos)** Conteste razonadamente:

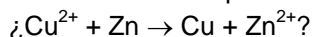
- a) ¿Qué ocurrirá si se añade una disolución de sulfato de cobre(II) a un recipiente de Zn? ¿Y si el recipiente es de Ag? **(1 punto)**
- b) ¿En qué sentido, hacia la derecha o hacia la izquierda, se producirán espontáneamente las siguientes reacciones?:
- $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb} + 2 \text{Fe}^{3+}$ **(0,5 puntos)**
 - $\text{Cd} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cd}^{2+}$ **(0,5 puntos)**

Datos: $\varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$.

RESPUESTA

- a) Para que haya una reacción espontánea se tiene que cumplir que ΔG sea menor que 0, y como $\Delta G^\circ = -nF\Delta\varepsilon^\circ$, $\Delta\varepsilon^\circ > 0$, es decir, $\varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) > 0$.

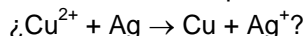
En el caso del recipiente de Zn:



$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) = \varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varepsilon^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = +0,34 - (-0,76) = +1,1 \text{ V}$
(0,25 puntos)

Como $\Delta\varepsilon^\circ > 0$, se producirá una reacción espontánea entre la disolución y el recipiente. **(0,25 puntos)**

En el caso del recipiente de Ag:



$\Delta\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) = \varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varepsilon^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,34 - (+0,80) = -0,46 \text{ V}$
(0,25 puntos)

Como $\Delta\varepsilon^\circ < 0$ si se añade una disolución de sulfato de cobre en un recipiente de plata no pasa nada. **(0,25 puntos)**

- b) Se tiene que cumplir que $\Delta \varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{reducción}) - \varepsilon^\circ(\text{oxidación}) > 0$
- a. En el sentido directo:
 $\Delta \varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - \varepsilon^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = -0,13 - (+0,77) = -0,9 \text{ V} < 0$ **(0,25 puntos)**
 Por lo tanto, la reacción espontánea se producirá hacia la izquierda:
 $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{Fe}^{2+} \leftarrow \text{Pb} + 2 \text{Fe}^{3+}$ **(0,25 puntos)**
- b. En el sentido directo:
 $\Delta \varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varepsilon^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = +0,34 - (-0,40) = +0,74 \text{ V} > 0$ **(0,25 puntos)**
 Por lo tanto, la reacción espontánea se producirá hacia la derecha:
 $\text{Cd} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu} + \text{Cd}^{2+}$ **(0,25 puntos)**

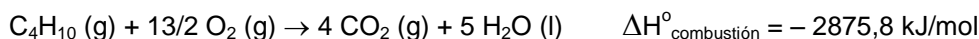
9. **(2 puntos)** La combustión de butano gaseoso a 25°C conduce a la obtención de dióxido de carbono (gas) y agua líquida, y la entalpía molar estándar de esta reacción es -2875,8 kJ/mol.
- a) Escriba y ajuste la ecuación de combustión de butano. *(0,5 puntos)*
- b) Con los datos proporcionados, calcule la entalpía molar de formación del butano. *(0,5 puntos)*
- c) ¿Cuánto calor se pondrá en juego si se hacen reaccionar 232 g de butano con 896 g de oxígeno? *(1 punto)*

Datos: ΔH_f° (kJ/mol): CO_2 (g) = -393,5; H_2O (l) = -285,8. Masas atómicas: C = 12, H = 1, O = 16.

RESPUESTA

- a) C_4H_{10} (g) + 13/2 O_2 (g) \rightarrow 4 CO_2 (g) + 5 H_2O (l) **(0,5 puntos)**
 (El fallo en la fórmula del butano descontará 0,25 puntos)

- b) Cálculo de la entalpía de formación de butano:



$$\Delta H^\circ_{\text{combustión}} = \sum \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactivos})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{combustión}} = 4 \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) + 5 \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_4\text{H}_{10}) - 13/2 \Delta H_f^\circ (\text{O}_2)$$

$$\Delta H^\circ_{\text{combustión}} = -2875,8 \text{ kJ/mol} = 4 \cdot (-393,5) + 5 \cdot (-285,8) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_4\text{H}_{10}) - 0$$

$$\text{Despejando: } \Delta H_f^\circ (\text{C}_4\text{H}_{10}) = -127,2 \text{ kJ/mol} \quad \mathbf{(0,5 puntos)}$$

- c) Cálculo de las cantidades inicial: **(0,25 puntos)**

$$\text{Moles de } \text{O}_2 \Rightarrow n = 896 \text{ g} / 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 28 \text{ mol}$$

$$\text{Moles de } \text{C}_4\text{H}_{10} \Rightarrow n = 232 \text{ g} / 58 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 4 \text{ mol}$$

Cálculo del reactivo limitante: **(0,5 puntos)**

Moles de O_2 que reaccionarán con 4 moles de butano:

$$4 \text{ mol de } \text{C}_4\text{H}_{10} \times \frac{13/2 \text{ mol de } \text{O}_2}{1 \text{ mol de } \text{C}_4\text{H}_{10}} = 26 \text{ mol de } \text{O}_2 \text{ serían necesarios}$$

Como hay 28 moles de O_2 , está en exceso, por lo que el reactivo limitante será el butano.

Cálculo del calor intercambiado:

Reaccionan los 4 moles de butano:

$$4 \text{ mol de } \text{C}_4\text{H}_{10} \times (-2875,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -11503,2 \text{ kJ se liberan.} \quad \mathbf{(0,25 puntos)}$$

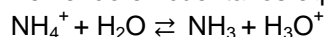
Es obligatorio calcular el reactivo limitante para contabilizar este apartado completo.

10. **(2 puntos)**

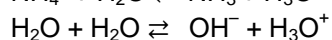
- a) Escriba la base conjugada de los siguientes ácidos de Brönsted: NH_4^+ , H_2O , HCO_3^- , CH_3COOH .
 ¿Alguna de estas especies se puede comportar también como una base? Justifique las respuestas. *(1 punto)*
- b) El HCN tiene una $K_a = 6,1 \times 10^{-10}$ y el ácido acético (CH_3COOH) tiene una $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$, ¿cuál de los dos ácidos es más débil? ¿cuál de ellos tendrá una base conjugada más fuerte? Justifique las respuestas. *(1 punto)*

RESPUESTA

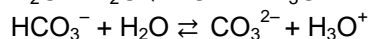
a) Teniendo en cuenta los equilibrios de disociación:



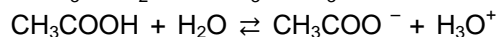
$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ ácido / base conjugada **(0,2 puntos)**



$\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$ ácido / base conjugada **(0,2 puntos)**

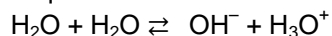


$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ ácido / base conjugada **(0,2 puntos)**

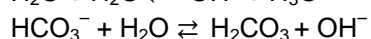


$\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ ácido / base conjugada **(0,2 puntos)**

El H_2O y el HCO_3^- se pueden comportar también como bases, pueden ceder o captar protones, por lo que son sustancias anfóteras.



$\text{H}_2\text{O} / \text{H}_3\text{O}^+$ base / ácido conjugado **(0,1 puntos)**



$\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{CO}_3$ base / ácido conjugado **(0,1 puntos)**

b) Cuanto mayor sea la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en una disolución, mayor será la acidez y, por lo tanto, mayor será la fortaleza del ácido disuelto. La $[\text{H}_3\text{O}^+]$ es mayor cuanto mayor es la constante de acidez (K_a), ya que más desplazado estará el equilibrio hacia la formación de H_3O^+ . Así se concluye que el ácido más débil será aquel que tenga una K_a más baja, es decir, el ácido más débil será el HCN. **(0,5 puntos)**

Cuanto más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada, por estar relacionados a través de un equilibrio químico. Así el ácido que tendrá la base conjugada más fuerte también será el HCN.

$$K_w = 10^{-14} = K_a \cdot K_b \Rightarrow K_b(\text{CN}^-) = 1,6 \times 10^{-5} \text{ y } K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 5,6 \times 10^{-10} \quad \textbf{(0,5 puntos)}$$

NOTA: No es necesario el cálculo de las K_b para obtener la máxima puntuación en este apartado.