

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

Elija una de las dos opciones propuestas, A o B. En cada pregunta se señala la puntuación máxima.

OPCIÓN A

1. (1,5 puntos) Cromo y cloro son elementos que se encuentran en la naturaleza como mezcla de isótopos estables: ^{52}Cr , ^{53}Cr y ^{54}Cr para cromo; ^{35}Cl y ^{37}Cl para cloro. Responda de forma justificada a las siguientes cuestiones:

- ¿Cuál es la diferencia entre los distintos isótopos de cada elemento?. ¿Hay alguna diferencia en sus configuraciones electrónicas?. (0,5 puntos)
- Escriba la configuración electrónica del isótopo más abundante de cada elemento: ^{52}Cr y ^{35}Cl . (0,6 puntos)
- Escriba los números cuánticos posibles para los electrones más externos del cloro. (0,4 puntos)

2. (1,5 puntos) Responda a las siguientes preguntas:

- ¿Cuál de las siguientes especies será capaz de oxidar MnCl_2 : Cl_2 o KIO_4 ?. Escriba las ecuaciones de oxidación y reducción ajustadas por el método del ión-electrón. (1 punto)
- ¿Cuál será el resultado de la electrólisis de NaCl acuoso? (0,5 puntos)

Datos: $\varepsilon^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{H}_2/\text{H}^+) = 0,0 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{IO}_4^-/\text{IO}_3^-) = 1,65 \text{ V}$; $\varepsilon^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V}$

3. (2 puntos)

- Razone con los correspondientes equilibrios en disolución acuosa si las siguientes especies tienen carácter ácido, básico o anfótero: ion hidrogenocarbonato, ion carbonato, ion hidrogenosulfuro y amoníaco. (0,8 puntos)
- Determine si HF reaccionará con las siguientes sustancias: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CH_3COO^- y HNO_3 . Escriba las correspondientes reacciones ajustadas. (0,6 puntos)
- Justifique qué hidróxido presentará mayor solubilidad en disolución acuosa: $\text{Cr}(\text{OH})_3$ o $\text{Cu}(\text{OH})_2$. (0,6 puntos)

Datos: $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 1,0 \cdot 10^{-7}$; $K_a(\text{HF}) = 6 \cdot 10^{-4}$;
 $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,4 \cdot 10^{-7}$; $K_{ps}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2,2 \cdot 10^{-20}$; $K_{ps}(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 3,0 \cdot 10^{-29}$

4. (2,5 puntos) En la combustión de 48,24 L de una mezcla de n_1 moles de butano y n_2 moles de propano a 25°C y 770 mm de Hg de presión se liberan 5229,88 KJ. Calcule:

- El número total de moles ($n_1 + n_2$). (0,25 puntos)
- Las entalpías de combustión de butano y propano. Escriba sus ecuaciones. (1,25 puntos)
- Los moles de butano y los de propano. (1 punto)

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

ΔH_f° (KJ·mol⁻¹): butano (g) = -124,7; propano (g) = -103,8; CO_2 (g) = -393,5; agua (l) = -285,8

5. (2,5 puntos) Se introduce fosgeno (COCl_2) en un recipiente vacío de 2 L de volumen a una presión de 0,82 atm y una temperatura de 227°C , produciéndose su descomposición según el equilibrio: $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Sabiendo que en estas condiciones el valor de K_p vale 0,189; calcule:

- La concentración inicial de fosgeno. (0,2 puntos)
- Las concentraciones de todas las especies en el equilibrio. (1,8 puntos)
- La presión parcial de cada uno de los componentes en el equilibrio. (0,5 puntos)

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

OPCIÓN B

1. (2 puntos) Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

a) ¿Qué geometría presentan las moléculas H₂O, CO₂ y OF₂ de acuerdo con el modelo de repulsión de pares electrónicos?. ¿Por qué H₂O tiene el punto de ebullición más alto y es la más polar de las tres? (1,5 puntos)

b) (0,5 puntos) ¿Qué tipo de hidrocarburos son los reactivos y productos de las siguientes ecuaciones? y ¿cuál es el cambio de hibridación en los átomos de carbono al producirse las reacciones?.



2. (1,5 puntos) La reacción: $2 \text{CO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow 2 \text{CO}_2\text{(g)}$ es de primer orden respecto a oxígeno y de segundo respecto a monóxido de carbono.

a) Escriba la ecuación de velocidad y las unidades de la constante de velocidad. Calcule el orden total de la reacción. (0,5 puntos)

b) ¿Qué sucederá con la velocidad si aumenta la temperatura de la reacción?. (0,5 puntos)

c) ¿Afectará a la velocidad la disminución del volumen a temperatura constante?. (0,5 puntos)

3. (1,5 puntos) Justifique la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

a) Para un equilibrio, K_p nunca puede ser más pequeña que K_c. (0,5 puntos)

b) Para aumentar la concentración de NO₂ en el equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_4\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2\text{(g)}$; $\Delta H = 58,2 \text{ kJ}$, tendremos que calentar el sistema. (0,5 puntos)

c) Un aumento de presión en el siguiente equilibrio: $2 \text{C(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{CH}_4\text{(g)}$ aumenta la producción de metano gaseoso. (0,5 puntos)

4. (2,5 puntos) El permanganato de potasio reacciona con agua oxigenada (peróxido de hidrógeno) en disolución de ácido sulfúrico dando lugar a oxígeno, sulfato de manganeso (II), sulfato de potasio y agua.

a) Escriba la ecuación correspondiente, ajústela por el método del ion-electrón e indique cuál es el oxidante y cuál el reductor. (1,3 puntos)

b) Si se consumen 20 mL de una disolución 0,2 M de permanganato potásico para valorar 100 mL de agua oxigenada, ¿cuál será la concentración del agua oxigenada?. (0,6 puntos)

c) Calcule el volumen de oxígeno molecular desprendido en la valoración del apartado b, medido a 700 mm Hg y 30 °C. (0,6 puntos)

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

5. (2,5 puntos) Se prepara una disolución de ácido benzoico (C₆H₅COOH) disolviendo 6,1 gramos del ácido en agua para obtener 500 mL de disolución. Sabiendo que el ácido disocia en un 2,5%:

a) Calcule la constante de disociación del ácido y el pH de dicha disolución. (1,25 puntos)

b) Si sobre la disolución anterior adicionamos 3,6 gramos de C₆H₅COONa (sin cambio de volumen) dando lugar a una disolución reguladora, ¿cuál será el pH de la disolución resultante?. (1,25 puntos)

Datos: Masas atómicas: C = 12; O = 16; H = 1; Na = 23

Las puntuaciones máximas figuran en los apartados de cada pregunta, y sólo se podrán alcanzar cuando la solución sea correcta y el resultado este convenientemente razonado.

Se considerará MAL la respuesta cuando el alumno no la razone en las condiciones que se especifica la pregunta.

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 solo se penalizará gravemente una solución incorrecta cuando sea incoherente; si la solución es coherente, el error se penalizará como máximo 0,25 puntos.

Se exigirá que los resultados de los distintos ejercicios sean obtenidos paso a paso y los correctores no los tendrán en cuenta si no están debidamente razonados.

Los errores de formulación se podrán penalizar hasta con 0,5 puntos por fórmula, pero en ningún caso se puede obtener una puntuación negativa.

Se valorará la presentación del ejercicio, por errores ortográficos y redacción defectuosa se podrá bajar la calificación hasta 1 punto.

OPCIÓN A

1. (1,5 puntos) Cromo y cloro son elementos que se encuentra en la naturaleza como mezcla de isótopos estables: ^{52}Cr , ^{53}Cr y ^{54}Cr para cromo; ^{35}Cl y ^{37}Cl para cloro. Responda de forma justificada a las siguientes cuestiones:

- ¿Cuál es la diferencia entre los distintos isótopos de cada elemento? ¿Hay alguna diferencia en sus configuraciones electrónicas? (0,5 puntos)
- Escriba la configuración electrónica del isótopo más abundante de cada elemento: ^{52}Cr y ^{35}Cl . (0,6 puntos)
- Escriba los números cuánticos posibles para los electrones más externos del cloro. (0,4 puntos)

RESPUESTA

a) Tanto para cromo como para cloro, la diferencia entre los isótopos está en el número de neutrones que es diferente en cada caso. (0,3 puntos con el cálculo de los neutrones)

^{52}Cr ($Z = 24$) $52 - 24 = 28$ neutrones; ^{53}Cr ($Z = 24$) $53 - 24 = 29$ neutrones; ^{54}Cr ($Z = 24$) $54 - 24 = 30$ neutrones.

^{35}Cl ($Z = 17$) $35 - 17 = 18$ neutrones; ^{37}Cl ($Z = 17$) $37 - 17 = 20$ neutrones.

Los 3 isótopos en cromo y los 2 isótopos en cloro tienen el mismo número de electrones. Por tanto no hay diferencia entre las configuraciones electrónicas de cada isótopo. (0,2 puntos)

No hace falta calcular la diferencia en número, si el alumno explica la diferencia sin decir cuántos neutrones quedan en cada caso, se contabilizará correcta la respuesta.

b) Según la regla de construcción del diagrama de Moeller:

^{52}Cr ($Z = 24$) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$. En este caso, nos encontramos ante una excepción, ya que se tiende a una semioocupación de los orbitales 3d que dará mayor estabilidad dando lugar a la configuración: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ (0,4 puntos)

Si no se explica la excepción y solo se colocan los electrones con el orden convencional $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$ se penalizará con 0,2 puntos.

^{35}Cl ($Z = 17$) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. (0,2 puntos)

- c) Asumiendo que los electrones más externos corresponden a los $3p^5$ los números cuánticos posibles serán: $(n, l, m_l, s) = (3, 1, \pm 1, \pm 1/2)$ o $(3, 1, 0, \pm 1/2)$. (0,4 puntos)

A la hora de escribir los números cuánticos externos, se admite incluir los electrones 3s y los 3p en conjunto. Igualmente si escriben correctamente los números de un solo electrón, por ejemplo $n=3$; $l=1$; $m_l=1$, $s=+1/2$. Lo que no se contará si solo escriben los números cuánticos de 1 electrón 3s.

2. (1,5 puntos) Responda a las siguientes preguntas:

- a) ¿Cuál de las siguientes especies será capaz de oxidar $MnCl_2$: Cl_2 o KIO_4 ? Escriba las ecuaciones de oxidación y reducción ajustadas por el método del ión-electrón. (1 punto)
- b) ¿Cuál será el resultado de la electrólisis de $NaCl$ acuoso? (0,5 puntos)

Datos: $\varepsilon^{\circ}(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51$ V; $\varepsilon^{\circ}(Cl_2/Cl^-) = 1,36$ V; $\varepsilon^{\circ}(H_2/H^+) = 0,0$ V; $\varepsilon^{\circ}(IO_4^-/IO_3^-) = 1,65$ V; $\varepsilon^{\circ}(Na^+/Na) = -2,71$ V

RESPUESTA

- a) Para oxidar Mn^{2+} a MnO_4^- necesitamos una especie más oxidante, es decir con un potencial mayor. El único que lo posee es KIO_4 ($\varepsilon^{\circ}(IO_4^-/IO_3^-) = 1,65$ V). De este modo se cumple que $\varepsilon^{\circ}(\text{cátodo}) - \varepsilon^{\circ}(\text{ánodo}) > 0$. (0,2 puntos)

$Mn^{2+} + Cl_2 \rightarrow Cl^- + MnO_4^-$ $\varepsilon^{\circ}(\text{cátodo}) - \varepsilon^{\circ}(\text{ánodo}) = 1,36 - 1,51 < 0$. No es espontánea. (0,2 puntos)

$Mn^{2+} + IO_4^- \rightarrow MnO_4^- + IO_3^-$ $\varepsilon^{\circ}(\text{cátodo}) - \varepsilon^{\circ}(\text{ánodo}) = 1,65 - 1,51 > 0$. Espontánea. (0,2 puntos)

$Mn^{2+} + 4 H_2O \rightarrow MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^-$. Reacción de oxidación. (0,2 puntos)

$IO_4^- + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow IO_3^- + H_2O$. Reacción de reducción. (0,2 puntos)

No es necesario escribir todas las ecuaciones, se puede explicar de forma cualitativa con los potenciales correspondientes. En cambio, sí que es obligatorio escribir las ecuaciones de oxidación y reducción que tienen lugar. Tampoco es obligatorio hacer la suma de las 2 ecuaciones.

Si un alumno acierta en elegir el agente oxidante sin escribir justificación alguna, se le contarán 0,2 puntos.

- b) El Cl^- se oxidaría a Cl_2 en el ánodo. (0,1 puntos)

En el cátodo pueden reducirse el Na^+ o el H^+ presente en la disolución acuosa:

$Na^+ + 1 e^- \rightarrow Na$ $\varepsilon^{\circ}(Na^+/Na) = -2,71$ V

$2H^+ + 1 e^- \rightarrow 2 H_2$ $\varepsilon^{\circ}(H_2/H^+) = 0,0$ V

Como el potencial de reducción del H^+ es mayor que el del Na^+ (que es muy negativo), se reduce el H^+ y se obtiene H_2 . (0,4 puntos)

En cuanto al proceso de reducción, el alumno tiene que demostrar de alguna forma que el agua interviene en el proceso dando lugar a H_2 como producto final. Si no escribe las correspondientes ecuaciones, pero demuestra que entiende que el agua participa, se contabiliza como respuesta correcta.

3. (2 puntos)

- a) Razone con los correspondientes equilibrios en disolución acuosa si las siguientes especies tienen carácter ácido, básico o anfótero: ion hidrogenocarbonato, ion carbonato, ion hidrogenosulfuro y amoníaco. (0,8 puntos)
- b) Determine si HF reaccionará con las siguientes sustancias: $Ca(OH)_2$, CH_3COO^- y HNO_3 . Escriba las correspondientes reacciones ajustadas. (0,6 puntos)
- c) Justifique qué hidróxido presentará mayor solubilidad en disolución acuosa: $Cr(OH)_3$ o $Cu(OH)_2$. (0,6 puntos)

Datos: $K_a(CH_3COOH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_b(NH_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_{a1}(H_2S) = 1,0 \cdot 10^{-7}$; $K_a(HF) = 6 \cdot 10^{-4}$;
 $K_{a1}(H_2CO_3) = 4,4 \cdot 10^{-7}$; $K_{ps}(Cu(OH)_2) = 2,2 \cdot 10^{-20}$; $K_{ps}(Cr(OH)_3) = 3,0 \cdot 10^{-29}$

RESPUESTA

- a) $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ (carácter básico)
 $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ (carácter ácido)
Muestra ambos caracteres, así que será anfótero. (0,25 puntos)
 $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ (carácter ácido)
 $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$ (carácter básico)
Muestra ambos caracteres, así que será anfótero. (0,25 puntos)
 $\text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + 2 \text{OH}^-$ (carácter básico) (0,15 puntos)
 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{NH}_4^+$ (carácter básico) (0,15 puntos)

Si solo dicen el carácter de cada especie sin escribir las ecuaciones que lo justifiquen se contará la mitad del valor de cada una. Pero en el caso de las especies anfóteras, hay que decir que son anfóteros, no vale el decir que una es sólo acida por ejemplo y la otra es sólo básica.

En el caso más simplificado, por ejemplo que un alumno acierte el carácter básico de CO_3^{2-} o de NH_3 sin escribir ecuaciones, se le contará 0,1 puntos (del total posible 0,3 puntos)

- b) HF es un ácido débil y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es base fuerte, así que ambos reaccionarán:
 $2\text{HF} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaF}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (0,25 puntos)
 CH_3COO^- es la base conjugada del ácido acético, así que ambos reaccionarán:
 $\text{HF} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{F}^-$ (0,25 puntos)
 HNO_3 es un ácido fuerte que no reaccionará con el ácido débil. (0,1 puntos)

- c) $\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3 \text{OH}^-$ (0,25 puntos)
$$s \quad 3s \quad K_{ps} = 3,0 \cdot 10^{-29} = s(3s)^3 = 27s^4; s = [3,0 \cdot 10^{-29}/27]^{1/4} = 3,24 \cdot 10^{-8}$$
 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{OH}^-$ (0,25 puntos)
$$s \quad 2s \quad K_{ps} = 2,2 \cdot 10^{-20} = s(2s)^2 = 4s^3; s = [2,2 \cdot 10^{-20}/4]^{1/3} = 1,76 \cdot 10^{-7}$$

Si hay error de cálculo se penaliza con 0,1 puntos.

Así que mayor solubilidad $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (0,1 puntos)

Si el alumno hace la comparación de solubilidad exclusivamente comparando los valores de las K_{ps} , se contará con 0,1 puntos.

4. (2,5 puntos) En la combustión de 48,24 L de una mezcla de n_1 moles de butano y n_2 moles de propano a 25°C y 770 mm de Hg de presión se liberan 5229,88 KJ. Calcule:

- a) El número total de moles ($n_1 + n_2$). (0,25 puntos)
b) Las entalpías de combustión de butano y propano. Escriba sus ecuaciones. (1,25 puntos)
c) Los moles de butano y los de propano. (1 punto)

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

ΔH_f° (KJ·mol⁻¹): butano (g) = -124,7; propano (g) = -103,8; CO_2 (g) = -393,5; agua (l) = -285,8

RESPUESTA

- a) $PV = nRT = (n_1+n_2)RT$
 $(n_1+n_2) = PV/RT = (770/760) \cdot 48,24/[0,082 \cdot (25+273)] = 2$ moles de mezcla. (0,25 puntos)
No se penaliza errores de cálculo por usar otro valor de la presión atmosférica.

- b) Las ecuaciones (0,25 puntos cada una)
Fórmulas mal escritas o mal ajuste, penaliza con 0,1 puntos.

Butano = C_4H_{10}

Propano = C_3H_8

$\text{C}_4\text{H}_{10} + 13/2 \text{ O}_2$ (g) \longrightarrow 4 CO_2 (g) + $5 \text{ H}_2\text{O}$ (l)

$\text{C}_3\text{H}_8 + 5 \text{ O}_2$ (g) \longrightarrow 3 CO_2 (g) + $4 \text{ H}_2\text{O}$ (l)

El cálculo de entalpía $\Delta H_r^\circ = \sum(n_i \Delta H^\circ)_{\text{productos}} - \sum(n_i \Delta H^\circ)_{\text{reactivos}}$ (0,25 puntos)

$$\Delta H_r^\circ (\text{butano}) = [4 \cdot (-393,5) + 5 \cdot (-285,8)] - [1 \cdot (-124,7) + 0] = -2878,3 \text{ KJ} \quad (0,25 \text{ puntos})$$

$$\Delta H_r^\circ (\text{propano}) = [3 \cdot (-393,5) + 4 \cdot (-285,8)] - [1 \cdot (-103,8) + 0] = -2219,9 \text{ KJ} \quad (0,25 \text{ puntos})$$

c) Plantear (0,6 puntos) y resolver (0,4 puntos) el sistema de ecuaciones:

$$\left. \begin{aligned} n_1 + n_2 &= 2 \text{ moles} \\ n_1 \cdot (-2878,3) + n_2 \cdot (-2219,9) &= -5229,88 \text{ KJ} \\ n_1 &= 1,2 \text{ moles butano y } n_2 = 0,8 \text{ moles propano} \end{aligned} \right\}$$

Si el resultado sale diferente y el desarrollo del sistema está escrito, penalizará con 0,2 puntos. Si, en cambio, no está incluido el desarrollo del sistema de ecuaciones, penalizará con 0,4 puntos.

5. (2,5 puntos) Se introduce fosgeno (COCl_2) en un recipiente vacío de 2 L de volumen a una presión de 0,82 atm y una temperatura de 227°C , produciéndose su descomposición según el equilibrio: $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Sabiendo que en estas condiciones el valor de K_p vale 0,189; calcule:

a) La concentración inicial de fosgeno. (0,2 puntos)

b) Las concentraciones de todas las especies en el equilibrio. (1,8 puntos)

c) La presión parcial de cada uno de los componentes en el equilibrio. (0,5 puntos)

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

RESPUESTA

a) $PV = nRT$ Moles de fosgeno = $n = 0,82 \cdot 2 / 0,082 \cdot (227+273) = 0,04$ moles
 $[\text{COCl}_2] = 0,04 \text{ moles}/2\text{L} = 0,02 \text{ M}$ (0,2 puntos)

b) $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. (Planeamiento del equilibrio 0,6 puntos)

$$[\]_{\text{inic}} \quad 0,02$$

$$[\]_{\text{equ}} \quad 0,02-x \quad \quad x \quad \quad x$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}, \text{ por tanto } K_c = K_p / (RT)^{2-1} = 0,189 / (0,082 \cdot 500) = 4,6 \cdot 10^{-3}$$

$$K_c = [\text{CO}] [\text{Cl}_2] / [\text{COCl}_2] = x^2 / (0,02-x) = 4,6 \cdot 10^{-3} \quad (0,5 \text{ puntos})$$

$$4,6 \cdot 10^{-3} (0,02-x) = x^2; \quad x^2 + 4,6 \cdot 10^{-3} x - 9,2 \cdot 10^{-5} = 0$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado y descartando la solución negativa resulta un valor de $x = 7,56 \cdot 10^{-3}$ (0,5 puntos)

$$[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 7,56 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad (0,1 \text{ puntos})$$

$$[\text{COCl}_2] = 0,02 - x = 0,012 \text{ M} \quad (0,1 \text{ puntos})$$

Si resuelven por moles y en la K_c no dividen por el volumen, penalizar con 0,25 puntos.

c) $PV = nRT$ (0,25 puntos cada una)

$$P_{\text{CO}} = (n_{\text{CO}}/V)RT = [\text{CO}](RT) = 7,56 \cdot 10^{-3} \cdot (0,082 \cdot 500) = 0,309 \text{ atm} = P_{\text{Cl}_2}$$

$$P_{\text{COCl}_2} = [\text{COCl}_2](RT) = 0,012 \cdot (0,082 \cdot 500) = 0,492 \text{ atm}$$

También lo pueden resolver del modo siguiente:

$$\text{Moles totales} = \text{moles (CO)} + \text{moles (Cl}_2) + \text{moles (COCl}_2) = 2 \cdot (7,56 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot 2\text{L}) + 0,012 \text{ M} \cdot 2\text{L} = 0,054 \text{ moles en equilibrio}$$

$$\text{Presión total en equilibrio} = nRT/V = 0,054 \cdot 0,082 \cdot 500/2 = 1,107 \text{ atm} \quad (0,25 \text{ puntos})$$

Teniendo en cuenta que $P_{\text{parcial}} = P_{\text{total}} \cdot \chi$ (fracción molar)

$$P_{\text{CO}} = P_{\text{Cl}_2} = 1,107 \cdot [(7,56 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot 2\text{L}) / 0,054] = 0,309 \text{ atm}$$

$$P_{\text{COCl}_2} = 1,107 \cdot [(0,012 \text{ M} \cdot 2\text{L}) / 0,054] = 0,492 \text{ atm} \quad (0,25 \text{ puntos})$$

OPCIÓN B

1. (2 puntos) Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

a) ¿Qué geometría presentan las moléculas H₂O, CO₂ y OF₂ de acuerdo con el modelo de repulsión de pares electrónicos? ¿Por qué H₂O tiene el punto de ebullición más alto y es la más polar de las tres? (1,5 puntos)

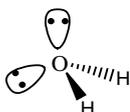
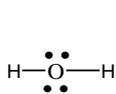
b) (0,5 puntos) ¿Qué tipo de hidrocarburos son los reactivos y productos de las siguientes ecuaciones? y ¿cuál es el cambio de hibridación en los átomos de carbono al producirse las reacciones?



RESPUESTA

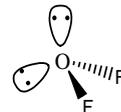
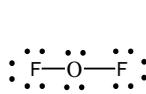
a) (0,2 puntos cada una)

H₂O



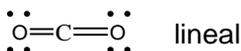
angular

OF₂



angular

CO₂



lineal

No se penaliza si no dibujan las moléculas, o si al dibujarlas no colocan los electrones libres.

Ambas moléculas H₂O y OF₂ tienen igual geometría y presentan momento dipolar. Sin embargo, la diferencia de electronegatividad entre O y H es mayor que entre O y F, por lo tanto el momento dipolar será mayor en el agua. CO₂ es una molécula no polar. (0,45 puntos)

Por ese mismo motivo, por la mayor polaridad hay mayores fuerzas intermoleculares en el agua que en OF₂ y en el agua existen además enlaces por puente de hidrógeno, lo cual lleva a un mayor punto de ebullición. CO₂ presenta fuerzas de interacción muy débiles, por lo que su punto de ebullición es muy bajo. (0,45 puntos)

No es obligatorio decir que CO₂ no es polar. La explicación la deberían basar en la diferencia de electronegatividad de los elementos para explicar ambos comportamientos y se puede hacer conjunta.

b) CH₃-C≡C-CH₃ + H₂ → CH₃-CH=CH-CH₃ (0,25 puntos)

En esta reacción partimos de un alquino en el que los átomos de carbono presentan una hibridación sp y da lugar a un alqueno en el que los átomos de carbono tienen hibridación sp².



En esta reacción partimos de un alqueno en el que los átomos de carbono presentan una hibridación sp² y da lugar a un alcano en el que los átomos de carbono tienen hibridación sp³.

No es necesario poner el nombre de los compuestos orgánicos, si alguno lo pone y lo escribe mal, pero se ve que lo ha identificado como alcano, alqueno, etc, se contabilizará como correcta.

2. (1,5 puntos) La reacción: 2 CO(g) + O₂(g) → 2 CO₂(g) es de primer orden respecto a oxígeno y de segundo respecto a monóxido de carbono.

a) Escriba la ecuación de velocidad y las unidades de la constante de velocidad. Calcule el orden total de la reacción. (0,5 puntos)

b) ¿Qué sucederá con la velocidad si aumenta la temperatura de la reacción? (0,5 puntos)

c) ¿Afectará a la velocidad la disminución del volumen a temperatura constante? (0,5 puntos)

RESPUESTA

a) $v = k [\text{CO}]^2[\text{O}_2]$ (0,1 puntos)

Si la $v = -d[\text{reactivos}]/dt$ las unidades son $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$, entonces en nuestro caso

$v = k (\text{mol L}^{-1})^2 \text{mol L}^{-1}$, entonces k tendrá de unidades $\text{mol}^{-2} \text{L}^2 \text{s}^{-1}$. (0,2 puntos)

El orden total de la reacción es la suma de los exponentes de la ecuación de velocidad es decir $2+1 = 3$. (0,2 puntos)

b) La constante de velocidad depende de la temperatura, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius $K = A e^{-E_a/RT}$, de modo que a mayor temperatura mayor será la constante. (0,5 puntos)

No es obligatorio incluir la ecuación de Arrhenius, lo pueden explicar en función del incremento de K , de las colisiones... al aumentar la temperatura. Si solo dicen que aumenta sin explicación, penalizar con 0,25 puntos.

c) Si el volumen del recipiente se reduce, la presión total aumenta, por lo que cada reactivo aumentará su presión parcial y en definitiva su concentración, así que eso modificará la velocidad aumentándola. (0,5 puntos)

3. (1,5 puntos) Justifique la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

a) Para un equilibrio, K_p nunca puede ser más pequeña que K_c . (0,5 puntos)

b) Para aumentar la concentración de NO_2 en el equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$; $\Delta H = 58,2 \text{ kJ}$, tendremos que calentar el sistema. (0,5 puntos)

c) Un aumento de presión en el siguiente equilibrio: $2 \text{C}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g})$ aumenta la producción de metano gaseoso. (0,5 puntos)

RESPUESTA

a) $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$ Δn representa la diferencia entre el n° de moles de los productos y los reactivos. Si el n° de moles de productos es menor que el n° de moles de reactivos, la diferencia es un número negativo, por lo tanto en ese caso K_p es menor que K_c . Así que la afirmación es falsa. (0,5 puntos)

Si no se justifica la respuesta penalizar con 0,2 puntos. Si por ejemplo un alumno explica un solo caso en el que se demuestra la falsedad de la afirmación, la respuesta será correcta.

b) Cuando se aumenta la temperatura de un sistema en equilibrio, éste evoluciona en el sentido que absorba el calor que se le proporciona, según el principio Le Chatelier. (0,25 puntos)

En este caso la reacción a la derecha es endotérmica, por lo que si se calienta el sistema el equilibrio se desplaza hacia la derecha aumentando la concentración de NO_2 . Es decir, la afirmación es correcta. (0,25 puntos)

Si no se justifica la respuesta penalizar con 0,2 puntos.

c) Si la presión aumenta, según el principio Le Chatelier, el equilibrio se desplaza hacia donde hay menor número de moles gaseosos. (0,25 puntos)

En este caso el equilibrio no se desplaza hacia ningún lado, ya que al tratarse de un equilibrio heterogéneo, solo hay que contar el n° de moles gaseosos, y estos son iguales en reactivos que en productos. Por tanto, la afirmación es falsa. (0,25 puntos)

Si no se justifica la respuesta penalizar con 0,2 puntos.

4. (2,5 puntos) El permanganato de potasio reacciona con agua oxigenada (peróxido de hidrógeno) en disolución de ácido sulfúrico dando lugar a oxígeno, sulfato de manganeso (II), sulfato de potasio y agua.

a) Escriba la ecuación correspondiente, ajústela por el método del ion-electrón e indique cuál es el oxidante y cuál el reductor. (1,3 puntos)

b) Si se consumen 20 mL de una disolución 0,2 M de permanganato potásico para valorar 100 mL de agua oxigenada, ¿cuál será la concentración del agua oxigenada? (0,6 puntos)

$k_a = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = 6,4 \cdot 10^{-5} = [(0,05 + x) x]/0,1-x$ (0,25 puntos) (despreciar x porque la constante de disociación es muy pequeña, si no se explica restar 0,1 puntos). De este modo, $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,28 \cdot 10^{-4}$; $\text{pH} = 3,89$ (0,2 puntos)